

П. Резибуа
М. ДеЛенер

КЛАССИЧЕСКАЯ
КИНЕТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
ЖИДКОСТЕЙ
И ГАЗОВ

Издательство
«Мир»



**CLASSICAL KINETIC
THEORY OF FLUIDS**

by

P. Résibois, M. De Leener

**Faculty of Sciences
Free University, Brussels**

A Wiley-Interscience Publication

**JOHN WILEY AND SONS
NEW YORK LONDON SYDNEY TORONTO**

П. Резибуа
М. ДеЛенер

КЛАССИЧЕСКАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Перевод с английского
М. Ю. НОВИКОВА и А. Д. ХОНЬКИНА

под редакцией
д-ра физ.-мат. наук проф. Ю. Л. КЛИМОНТОВИЧА
и д-ра физ.-мат. наук А. И. ОСИПОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1980

Книга, написанная известными бельгийскими специалистами, может служить учебным пособием по современным методам неравновесной статистической механики применительно к газам и жидкостям. Изложены теория стохастических процессов, теория броуновского движения, рассматриваются уравнение Больцмана для газов малой плотности, теория переноса Энского для плотных газов, обобщенные кинетические уравнения и их различные частные случаи, теория временных корреляционных функций.

Книга рассчитана на преподавателей и студентов физических и химических факультетов, широкий круг научных работников, занимающихся теоретическими исследованиями в области физики жидкостей и газов.

Редакция литературы по физике

1704060000

Р $\frac{20403-077}{041(01)-80}$ 77—80

© 1977 by John Wiley and Sons, Inc., All Rights Reserved. Authorized translation from English language, edition published by John Wiley and Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Предлагаемая читателю книга написана известными специалистами по статистической теории проф. П. Резибуа и д-ром Де Ленером. Оба автора являются учениками основателя и руководителя теоретического отдела Института физики и химии Брюссельского университета проф. И. Пригожина.

Вклад, внесенный сотрудниками этого института в развитие неравновесной термодинамики и статистической физики, очень значителен. Важны не только развитые ими общие методы и полученные конкретные результаты, но и неизменный научный энтузиазм всех сотрудников «брюссельской школы».

Предлагаемая книга написана на основе материалов лекций, которые читались авторами в различных университетах Европы и США. Это, несомненно, наложило отпечаток на характер книги. Во многих местах сохранилась живая разговорная речь; авторы как бы ведут беседу с читателем. При этом они не стараются «пригладить» трудные места, в которых изложение строится на предположениях, базирующихся скорее на физической интуиции, чем на последовательном расчете.

Книга построена весьма своеобразно. Имеется ряд глав, где излагается устоявшийся материал, доступный студентам, изучающим статистическую физику в университетах или в институтах физического профиля. В то же время довольно подробно обсуждаются современные проблемы статистической физики, которые имеют принципиальное значение для построения теории, но еще далеки от окончательного решения. Благодаря этому книга будет полезна не только студентам старших курсов, аспирантам, преподавателям, но также и «узким» специалистам по статистической физике.

Авторы в значительной мере отдают предпочтение методам, которые разрабатывались сотрудниками брюссельской школы. В связи с этим укажем некоторые книги, изданные на русском

языке, в которых используются иные методы и подходы при построении кинетической теории неидеальных систем.

По ч. А «Стохастические процессы» существенным дополнением может служить книга Р. Л. Стратоновича [1], работа Н. Н. Боголюбова «Стохастические процессы в динамических системах» [2], а также соответствующие главы книг [14 — 16].

В ч. Б «Уравнение Больцмана» обсуждается вопрос об обосновании кинетического уравнения, который подробно рассматривался в нашей литературе. Основополагающей здесь является книга Н. Н. Боголюбова [3]. В статьях Н. Н. Боголюбова дан оригинальный вывод уравнений гидродинамики как для классических [4], так и для квантовых систем [5]. Подробное изложение метода Боголюбова содержится в книгах К. П. Гурова [6], Дж. Уленбека и Дж. Форда [7]. Во второй из них дается вывод кинетического уравнения с учетом трехчастичных столкновений (уравнение Чо—Уленбека) и рассматриваются соответствующие гидродинамические уравнения. Подробное изложение основ кинетической теории газов можно найти также в книгах В. П. Силина [8], Дж. Ферцигера и Г. Капера [9], а также в [11].

Читатель, знакомый с этими работами, по достоинству оценит гл. V, VI книги П. Резибуа и М. Де Ленера. Первая из них содержит очень ясный и красивый метод определения кинетических коэффициентов. Этот метод весьма эффективен не только для газов, но и для разреженной плазмы (см. книгу Р. Балеску [10]). Гл. VI посвящена изложению теории Энскога для плотной системы твердых шаров. Авторы убедительно показывают, насколько эффективным оказывается уравнение Энскога для простых плотных газов. Этот материал излагается на русском языке впервые и, несомненно, будет интересен многим читателям.

Весьма обширный раздел книги «Обобщенные кинетические уравнения» (ч. В) посвящен рассмотрению очень трудной и до конца не решенной проблемы построения кинетических уравнений для плотных газов. Изложение здесь в значительной мере ведется методами, которые разрабатывались Пригожиным, Балеску, Резибуа и другими представителями брюссельской школы. Полезно сопоставить приведенные здесь результаты с полученными в книге Дж. Уленбека и Дж. Форда [7] и Ю. Л. Климонтовича [11]. Последняя в значительной степени посвящена кинетической теории неидеального газа. Иной, чем в рассматриваемой книге, подход к выводу обобщенного кинетического уравнения развит в работе Д. Н. Зубарева и М. Ю. Новикова [12], а также в § 20 книги [11].

Последняя часть книги (ч. Г) посвящена теории временных корреляционных функций. Здесь содержится очень много интересного материала, который либо вообще не рассматривался в отечественной обзорной литературе, либо рассматривался, но недо-

статочно полно. В этой части имеется много нерешенных вопросов. Возможно, что не все из приведенных результатов являются окончательными. Из имеющейся на русском языке литературы по этим вопросам можно рекомендовать книги Д. Н. Зубарева [13] и Е. М. Лифшица и Л. П. Питаевского [14].

Даже из столь краткого изложения содержания ясно, что книга П. Резибуа и М. Де Ленера представляет собой хорошее дополнение к имеющейся на русском языке литературе по кинетической теории неидеальных систем. Нет сомнений, что она послужит стимулом к развитию этой очень интересной, но весьма трудной теории.

Перевод книги выполнен М. Ю. Новиковым (гл. I—III, VII—X, приложения А, Е—И) и А. Д. Хонькиным (гл. IV—VI, XI, XII, приложения Б—Д, К, Л).

Уже после завершения работы над переводом книги из Бельгии пришло сообщение, что после тяжелой болезни умер один из ее авторов, профессор Брюссельского университета П. Резибуа.

Пьер Резибуа внес большой вклад в развитие современной статистической физики. Талант физика-теоретика прекрасно сочетался в нем с самыми добрыми человеческими качествами.

Ю. Климонтович
А. Осипов

ЛИТЕРАТУРА

1. Стратонович Р. Л. Избранные вопросы теории флуктуаций в радиотехнике. — М.: Советское радио, 1961.
2. Боголюбов Н. Н. Стохастические процессы в динамических системах: Сообщения объединенного института ядерных исследований, E17-10514, 1977.
3. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.: 1946.
4. Боголюбов Н. Н. Уравнения гидродинамики в статистической механике. Приложение к книге: Избранные труды. Т. 2, с. 258. — Киев: Наукова думка, 1970.
5. Боголюбов Н. Н. К вопросу о гидродинамике сверхтекучей жидкости. Избранные труды. Т. 3, с. 244. — Киев: Наукова думка, 1971.
6. Гуров К. П. Основания кинетической теории. — М.: Наука, 1966.
7. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.
8. Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. — М.: Наука, 1971.
9. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процесса переноса в газах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.

10. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. Пер. с англ. — М.: Мир, 1978.
11. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. — М.: Наука, 1975.
12. *Зубарев Д. Н., Новиков М. Ю.* Обобщенная формулировка граничного условия к уравнению Лиувилля и цепочке уравнений ББГКИ, 1972, ТМФ, № 13, с. 403.
13. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1975.
14. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Статистическая физика, ч. 2 (т. IX курса Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. — М.: Наука, 1978).
15. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Физическая кинетика (т. X курса Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. — М.: Наука, 1979).
16. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория электромагнитных процессов. — М.: Наука, 1980.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель неравновесной статистической механики заключается в определении временной эволюции макроскопических характеристик вещества с помощью законов механики, управляющих движением составляющих систему отдельных компонентов (атомов, молекул и т. д.). Исторически эта программа реализовалась по двум направлениям.

1. *Кинетическая теория разреженных газов*, основателями которой являются Крониг, Клаузиус, Максвелл и Больцман. Исходя из ряда дискуссионных предположений, они дали полное описание процесса перехода к равновесию в таких простых системах. Главным достижением этой теории является знаменитое уравнение Больцмана, с помощью которого, в частности, удалось выразить коэффициенты переноса через молекулярные характеристики.

2. *Теория броуновского движения*, в которой изучается поведение тяжелой частицы в плотной среде. В соответствии с традиционным подходом, основанным на идеях Эйнштейна, Смолуховского и Ланжевена, вместо сложных законов механики, описывающих динамику среды, здесь используются простые вероятностные предположения о случайном поведении броуновской частицы.

Эти два направления сыграли решающую роль в развитии неравновесной статистической механики, и их влияние продолжает сказываться до сих пор; например, метод «обобщенных кинетических уравнений» представляет собой попытку распространить больцмановский подход на более плотные системы, а так называемый «метод корреляционных функций» является перенесением в статистическую механику идей стохастической теории броуновского движения.

С течением времени область применения статистической механики существенно расширилась. Методы статистической механики с успехом применялись в самых различных областях, таких,

например, как физика сверхтекучести, физика плазмы, теория твердого тела, критические явления и т. д. Однако микроскопическое описание изменяющихся во времени явлений в классических газах и жидкостях (т. е. в системах, подчиняющихся законам классической механики) продолжает оставаться прообразом всех статистических теорий как по педагогическим соображениям, так и вследствие непрекращающегося интереса к этим явлениям.

Настоящая книга служит введением в неравновесную теорию классических газов и жидкостей. Изложение ограничивается случаем «простых» сред, под которыми подразумеваются газы и жидкости, состоящие из точечных молекул, не содержащих внутренних степеней свободы. Эту модель можно использовать для описания экспериментальных данных, относящихся к инертным газам (аргону, ксенону и т. д.).

Книга возникла на основе лекций, прочитанных авторами в нескольких университетах (Брюссель, 1972—1973, 1973—1974; Тулуза, 1972; Гарвард, весна 1973; Лейден, 1973—1974). Мы начали писать ее, когда поняли, что среди многочисленных руководств по статистической механике, по-видимому, лишь немногие могут служить доступным и последовательным введением в различные методы, которые привели к столь замечательным успехам неравновесной статистической механики.

Мы уже отмечали, что при разработке этой трудной области старые идеи служили проводниками к новым методам, и наоборот, новые теории помогали уяснить ранние точки зрения. Мы надеемся, что данная книга убедит читателя в существовании этой глубокой взаимосвязи.

Книга состоит из четырех частей, отражающих различные аспекты теории. Часть А посвящена теории стохастических процессов и включает первые три главы. После введения в гл. I аппарата теории вероятностей, который требуется для описания систем многих частиц, в гл. II излагается классическая теория броуновского движения, а в гл. III — связанные с ней вопросы теории случайных процессов. Теория броуновского движения дает элегантное решение простой кинетической задачи, однако, являясь феноменологической теорией, она не может считаться удовлетворительной. В самом деле, стремление системы к равновесию в ней вводится как допущение; более того, кинетическое поведение системы описывается параметрами, которые в рамках данной теории нельзя выразить через молекулярные характеристики.

Эти два недостатка отсутствуют в больцмановском описании кинетических процессов в разреженных газах, и его теория, представленная в ч. Б, является первой теорией, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к неравновесной статистической механике. Приведенный в гл. IV вывод уравнения Больцмана основывается на стохастических предположениях, которые очень

трудно обосновать, однако следующая из него необратимость, так же как и возможность вычисления коэффициентов переноса в разреженных газах (гл. V), делает это уравнение выдающимся достижением теоретической физики. В гл. VI дается краткое изложение теории Энскога, обобщившего больцмановские идеи на случай более плотных систем; эта теория (удивительно) хорошо согласуется с результатами численного моделирования систем твердых шаров.

В ч. В мы приступаем к строгому микроскопическому исследованию неравновесных процессов в газах и жидкостях. В гл. VII вводятся основные формальные понятия (функции распределения, уравнение Лиувилля и т. д.), которые используются в гл. VIII при выводе обобщенного кинетического уравнения, описывающего временную эволюцию распределения молекул по скоростям в среде произвольной плотности. Это точное уравнение является формальным и для придания ему физического содержания необходимо ввести дополнительные предположения. В частности, в гл. IX показано, что в соответствующих предельных случаях оно позволяет воспроизвести результаты классической теории броуновского движения и результаты, следующие из уравнения Больцмана. В гл. X рассматривается микроскопическое обобщение уравнения Больцмана на случай более плотных систем; здесь показано, что такое обобщение связано с серьезными трудностями, приводящими в частности к неаналитичности разложений коэффициентов переноса по плотности.

Часть Г посвящена изложению метода корреляционных функций, который дает универсальное микроскопическое (но формальное!) описание отклика макроскопической системы на слабые внешние поля или пробные частицы. Этот метод, рассматриваемый в гл. XI, нашел многочисленные применения в анализе экспериментальных данных, относящихся к плотным газам и жидкостям. Типичные примеры приведены в гл. XII.

Некоторые математические выкладки вынесены в приложения.

Данная книга предназначена для студентов старших курсов (т. е. заканчивающих «второй цикл» в Бельгии) или аспирантов («третий цикл») первого года обучения. Предполагается, что читатель знаком с элементарной термодинамикой, классической и квантовой механикой. Требуется также знание математики в объеме, соответствующем начальному курсу квантовой механики. Сюда относится знакомство с элементами теории интегрирования в комплексной плоскости, линейной алгеброй, преобразованиями Фурье и Лапласа и с δ -функцией Дирака. За этими исключениями, для чтения текста не требуется других знаний, хотя некоторое знакомство с элементарной равновесной статистической механикой может оказаться полезным.

Излагая материал, полученный на протяжении более ста лет исследований, мы не следовали историческому развитию статистической механики и предпочитали не цитировать обширную оригинальную литературу. Ссылки, как правило, отсылают читателя к учебникам, монографиям или обзорным работам, в которых можно найти более полную библиографию; исключение составляют лишь некоторые специальные результаты, не нашедшие отражения в обзорах и изложенные только в оригинальных работах.

Множество наших друзей и коллег помогали нам в нашем начинании своими лекциями, конспектами или плодотворными дискуссиями. Чтобы не воспроизводить длинный список имен, мы предпочитаем поблагодарить их всех вместе. Единственное исключение мы сделаем для нашего учителя — проф. И. Пригожина, который с научным и творческим энтузиазмом познакомил нас с этой удивительной областью теоретической физики. Мы благодарим также Л. Феврие и П. Кине за оказание технической помощи.

Брюссель, Бельгия

сентябрь 1976

П. Резибуа

М. Де Ленер

А

СТОХАСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

I

Введение в теорию стохастических процессов

1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ТЕОРИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ¹⁾

Целью неравновесной статистической механики является предсказание поведения во времени наблюдаемых свойств макроскопических систем на основе анализа микроскопической динамики частиц, составляющих эти системы.

Наблюдаемые свойства характеризуются своей зависимостью от большого числа частиц. Рассмотрим, например, давление плотного газа или жидкости, заключенных в сосуд. Оно определяется как средняя сила, с которой частицы плотной среды действуют на единицу поверхности. Следовательно, величина давления ничего не говорит нам о деталях движения молекул, сталкивающихся с поверхностью, а дает лишь конечную общую информацию. Подобное замечание относится к любым экспериментально наблюдаемым свойствам макроскопических систем, таким, как тепловой поток или диффузионный поток в растворе.

С другой стороны, если использовать классическую механику ²⁾ для микроскопического описания молекулярной динамики, то

¹⁾ Подробное обсуждение связи между статистической механикой и теорией вероятностей можно найти в работе Пенроуза [67].

²⁾ Приведенное здесь общее рассмотрение справедливо и для систем, описываемых квантовой механикой. Однако все приложения в этой книге относятся исключительно к классическим нерелятивистским системам.

координата $\mathbf{r}_a(t)$ частицы a ($a = 1, \dots, N$) в момент времени t будет подчиняться уравнениям Ньютона:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_a(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \mathbf{F}_a, \quad (I.1)$$

где m — масса частицы, $\mathbf{F}_a$ — полная сила, действующая на нее и, разумеется, зависящая от координат всех частиц системы. Если пренебречь эффектом взаимодействия со стенками сосуда, то получим

$$\mathbf{F}_a = - \sum_{b (\neq a)} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a}, \quad (I.2)$$

где $V(r_{ab})$ — потенциальная энергия пары частиц a и b ; для бесструктурных частиц (в данной книге мы ограничимся этим случаем) она зависит лишь от относительного расстояния $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$. Наша программа тогда в принципе сводится к вычислению наблюдаемых свойств жидкости на основе решения системы уравнений (I.1), (I.2). Однако мы немедленно сталкиваемся с двумя серьезными трудностями.

1. Типичная макроскопическая система состоит приблизительно из 10^{23} частиц, и математическая проблема решения системы, состоящей из 10^{23} дифференциальных уравнений, представляет чрезвычайные трудности, если даже учесть, что из этих решений необходимо выделить лишь весьма специальную часть информации — значения макроскопических наблюдаемых. Если исключить нереалистические модели, то, по-видимому, маловероятно, чтобы когда-либо можно было получить точное решение в явном виде.

2. Следует также иметь в виду, что уравнения движения (I.1) *детерминированы*: мы получим различные решения для разных начальных условий. Следовательно, прежде чем получать такие решения, необходимо знать точные значения координаты и скорости каждой частицы при $t = 0$. Не существует экспериментальной техники, способной ответить на этот вопрос, поэтому таким путем мы не сможем решить задачу.

Однако в ряде случаев современная техника позволяет достичь почти невозможного, компьютеры действительно позволяют решить уравнения Ньютона (I.1) с хорошей точностью (при заданных начальных условиях) для систем, включающих $N \approx 1000$ («почти» 10^{23}) частиц. Если допустить, что такие системы уже отражают поведение макроскопически больших систем, то расчеты на компьютерах, часто называемые *численным экспериментом*, позволяют пролить свет на предположения, сделанные Максвеллом, Больцманом, Гиббсом и другими основателями статистической механики, и преодолеть перечисленные трудности.

Проанализируем теперь некоторые результаты, полученные этим методом. В этом случае качественные выводы позволят нам избежать длинного исторического введения и сформулировать основные постулаты статистической механики.

Во-первых, численные эксперименты ясно показали, что знание индивидуальных траекторий частиц не существенно для изучения макроскопических свойств системы. Действительно, эти траектории чрезвычайно неустойчивы, и их сложность не поддается описанию. Кроме того, они крайне *нестабильны* по отношению к малейшим изменениям начальных условий. Поэтому их анализ если и дает, то весьма мало научной информации. Однако, внимательно рассматривая индивидуальное движение каждой частицы, мы изучаем глобальные свойства системы, зависящие от большого числа частиц, и можем сделать вывод, что эти свойства обычно совершенно стабильны и в большой степени не зависят от точности начальных условий. Например, имея решение уравнений (I.1), можно выделить для достаточно большого промежутка времени t число молекул $n(v, \Delta v)$, имеющих скорость $|v(t)|$ в интервале от v до $v + \Delta v$. Эксперимент показывает, что, каковы бы ни были начальные условия, отношение $n(v, \Delta v)/N$ начиная с некоторого момента времени становится не зависящим от времени и очень близким к нормированному гауссову интегралу

$$\frac{\int_v^{v+\Delta v} v^2 \exp(-\alpha v^2) dv}{\int_0^\infty v^2 \exp(-\alpha v^2) dv} \quad (\text{I.3})$$

при $n(v, \Delta v) \gg 1$.

В (I.3) параметр α оказывается равным

$$\alpha = \frac{3mN}{4E^K}, \quad (\text{I.4})$$

где $E^K = \sum_{a=1}^N (mv_a^2(t)/2)$ — кинетическая энергия системы, которая, по-видимому, остается почти постоянной. Подчеркнем, что точное значение, принимаемое величиной $n(v, \Delta v)/N$ в данном численном эксперименте, зависит от выбранных начальных условий и может быть вычислено точно лишь после получения решения для уравнений движения (I.1). Однако, за исключением малых отклонений, которые не могут быть предсказаны заранее, (I.3) обычно дает правильное значение независимо от начальных условий. Более того, отклонения величины $n(v, \Delta v)/N$ от значений (I.3) уменьшаются, когда число частиц N в системе возрастает.

Информация, подобная (I.3), типично *статистическая*. Она не претендует на то, чтобы дать точный результат для каждого отдельного эксперимента, но является «хорошей» аппроксимацией для большинства из них.

Результаты расчетов наводят на мысль, как можно развить теоретические основы исследования макроскопических систем, чтобы преодолеть упомянутые ранее трудности. Действительно, допустим, опираясь на экспериментальные доказательства, что точные значения любой макроскопически наблюдаемой величины очень мало изменяются при незначительном изменении начальных условий (хотя индивидуальные траектории изменяются существенно). Таким образом, *постулируем, что точные начальные условия в данном эксперименте (которые невозможно измерить) несущественны при вычислении макроскопических наблюдаемых, они могут быть заменены статистическими предположениями*. Поступая таким образом, мы, конечно, отказываемся от детерминистического описания, предпочитая статистическое. Однако статистическое описание может дать хорошие результаты для большинства экспериментов.

В современной неравновесной статистической механике это является лишь основным постулатом, добавленным к динамическим уравнениям (I.1). Этот очень важный постулат делает статистическую механику совершенно отличной от «рациональной» механики. Хотя такой подход и позволяет обойти невозможность точного определения начальных условий в данном эксперименте, он не исключает трудности решения самих уравнений движения. Поэтому такой современный подход остается достаточно сложным и рассматривается лишь в частях В и Г.

Результаты будут выглядеть гораздо проще, если мы добавим одно существенное предположение: *движение частиц настолько нерегулярно и явно случайно, что может быть описано статистически*. Это второе, более сильное предположение используется в частях А и Б.

До сих пор мы умышленно оставляли неопределенной формулировку основных допущений статистической механики, используя такие слова, как «в основном», «достаточное» и «случайное», в их общепринятом смысле. Ясно, что для теоретического описания прежде всего необходим адекватный математический аппарат. Таким аппаратом обеспечивает нас *теория вероятностей*.

В разд. 2 мы кратко напомним основные положения теории вероятностей и их связь с экспериментом. Чтобы представить в полном объеме эти положения, требуется математический аппарат (подобный теории измерений), далеко выходящий за рамки настоящей книги. Поэтому ограничимся рассмотрением теории вероятностей для счетных наборов событий. В дальнейшем мы перейдем к континуальному случаю более простым (и математически нестрогим)

путем, но результаты, полученные таким образом, будут вполне достаточны для всех дальнейших приложений.

В разд. 3 введено понятие случайной переменной, а в разд. 4 определяются так называемые стохастические процессы (или случайные функции), которые являются основным инструментом для описания случайного движения. Простейший нетривиальный стохастический процесс, так называемый марковский процесс, рассматривается в разд. 5. И наконец, чтобы убедить читателя в полезности изложенных в этой главе формальных методов при изучении хорошо известных физических задач, разд. 6 снабжен элементарным приложением, посвященным проблеме случайного блуждания и ее связи с диффузией, — пример хорошо известной и важной задачи макроскопической физики.

2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

2.1. Аксиомы теории вероятностей ¹⁾

Рассмотрим некоторый абстрактный счетный набор элементов $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$, называемых *элементарными событиями*. Такой набор, обозначаемый через $\mathcal{P}$, является безусловным событием, или *пространством событий*. Произвольное подмножество элементарных событий составляет событие $\mathcal{E}_i$ в $\mathcal{P}$. По определению $\mathcal{P}$ может рассматриваться как одно из таких подмножеств. Если элементарное событие отсутствует в совокупности событий, то будем называть его *невозможным событием* $\emptyset$.

С каждым событием $\mathcal{E}_i$ свяжем число $\text{Pr}(\mathcal{E}_i)$, называемое *вероятностью события* $\mathcal{E}_i$, которое обладает следующими свойствами:

$$\text{Pr}(\mathcal{E}_i) \geq 0, \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Pr}(\emptyset) = 0, \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Pr}(\mathcal{P}) = 1, \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Pr}\left(\sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i\right) = \sum_{i=1}^n \text{Pr}(\mathcal{E}_i), \quad (\text{I.8})$$

если события $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ не содержат общих элементов ϵ_j , иначе говоря, если $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ *взаимно несовместны*. В (I.8) n может быть и бесконечным.

Определения набора $\mathcal{P}$ и вероятностей $\text{Pr}(\mathcal{E}_i)$ задают *закон вероятности* $[\mathcal{P}, \text{Pr}(\mathcal{E}_i)]$. Теория вероятностей использует логические следствия этих очень простых аксиом.

¹⁾ Теория вероятностей, в большой степени свободная от ее усложненного математического контекста, блестяще изложена Феллером [28].

2.2. Закон вероятности и эксперимент

Аксиомы п. 2.1. весьма абстрактны и не говорят нам о том, как можно использовать закон вероятности в данной физической задаче. С этой точки зрения они очень напоминают аксиомы геометрии, в которых такие понятия, как «точка», «линия», «расстояние», остаются неопределенными и в принципе имеют малое отношение к нашему интуитивному пониманию физических «точек», «линий» или «расстояний». Приближение к физической реальности происходит тогда, когда постулируется некоторая связь между математическими понятиями и определенными физически наблюдаемыми свойствами. Вообще говоря, такая связь не однозначна (например, понятие линии может быть связано с траекторией частицы, обладающей массой, в отсутствие сил или со световым лучом в геометрической оптике), и поэтому предпочтительно явно выделять ее из абстрактного логического содержания математической теории. Справедливость предполагаемой связи может быть проверена только правильностью предсказаний теории.

Здесь мы имеем дело с приложением теории вероятностей к физике макроскопических систем и будем постепенно знакомиться с тем, как такую связь установить. Для ориентации сделаем некоторые предварительные замечания и проиллюстрируем их традиционным примером (мы имеем в виду игру в кости, по общему признанию особенно просто уподобляемую N -частичной задаче).

Для начала проясним смысл элементарных событий, абстрактно введенных в аксиоматической формулировке в п. 2.1. Физически мы отождествляем их с возможными результатами данного эксперимента. Однако выражение «результаты» не является однозначным и должно быть тщательно определено. В примере игры в кости за результат обычно принимают выпадение одной из шести цифр (1, 2, 3, 4, 5, 6), соответствующих ее поверхностям. Однако следует подчеркнуть, что это относится только к идеализированной ситуации и любые иные результаты могут справедливо расцениваться как элементарное событие. Например, мы можем ввести вероятность того, что кость упадет на одно из своих ребер, или задать более точный вопрос: где то место на столе, куда упадет эта кость. С другой стороны, нас могло бы интересовать только то, является ли верхняя поверхность кубика «четной» или «нечетной». Мы могли бы тогда обоснованно заявить, что существует лишь два возможных результата «четный» или «нечетный».

Как только элементарные события определены, сами события оказываются набором результатов, характеризуемых некоторыми общими свойствами. Например, для элементарных событий, определяемых как 1, 2, 3, 4, 5, 6, событие «на кубике выпало простое число» будет происходить всякий раз, когда на кубике выпадают

числа 1, 2, 3, 5. Достоверное событие соответствует тому, что «выпал какой-либо из номеров», а невозможное — «никакой из номеров не выпал».

После того как события определены, более тонким вопросом является приписывание им вероятности. Чтобы обсудить этот вопрос, рассмотрим, что произойдет, если данный эксперимент повторить много раз. В детерминистическом случае, который иллюстрируется классической механикой [см. (I.1)], предполагается, что условия эксперимента могут контролироваться с такой точностью, которая позволяет получить один и тот же результат для данных условий. Например, искусный игрок на бильярде знает, как ударить своим шаром два других, оценивая точное положение шаров на бильярдном поле. В своей игре он не нуждается в вероятностных аргументах. Однако во многих случаях условия эксперимента недостаточно контролируются и даже при наилучшем осуществлении контроля одинаковые условия приводят к разным результатам. Здесь уже есть место для вероятности. В случае бильярдной игры имеется, конечно, некоторый элемент субъективности по отношению к наилучшему возможному контролю. В самом деле, для плохого игрока было бы лучше воспользоваться теорией вероятностей, прежде чем взять в руки кий! Однако самые важные приложения этой теории имеют дело с ситуациями, включающими более существенные и более объективные трудности. Мы уже встречались с одним примером, обсуждая невозможность определения начальных условий для системы многих тел. В качестве другого примера возьмем уже известный пример игры в кости. Из-за огромной трудности расчета динамики движения подбрасываемого в воздух кубика и вследствие чрезвычайной чувствительности этого движения к малейшим изменениям начальных условий никто не знает, как играть в кости, чтобы выпадали шестерки. Максимум того, что можно здесь получить, — это *статистическая оценка* частоты выпадения шестерки в ряду удачных экспериментов. Для физика пригодны два метода получения такой статистической оценки.

1. Он может исходить из того, что в силу симметрии кубика все его поверхности равнозначны и ни одной из поверхностей нельзя отдать предпочтение перед другими, и затем априори приписывать каждому элементарному событию вероятность $1/6$. Вероятность других составных (сложных) событий получается с помощью определения (I.8). Например, вероятность события «выпадение простого числа» равна $4/6$. Эта точка зрения соответствует *классическому (или априорному) определению вероятности*.
2. Если же физик — сторонник эксперимента, он может относиться с недоверием к таким априорным утверждениям. Например, он может возразить, что, несмотря на симметрию,

кость, возможно, «неправильна», так как центр тяжести кубика может не совпадать с его геометрическим центром. Тогда он проведет большое число M экспериментов и определит вероятность как

$$\Pr(\epsilon_i) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_i}{M}, \quad (I.9)$$

где через M_i обозначено число экспериментов с исходами ϵ_i ($i = 1, 2, \dots, 6$). Очевидно, эта *частотная интерпретация* удовлетворяет аксиомам теории вероятностей и может оказаться предпочтительнее классической априорной интерпретации как более конструктивная. Однако остаются трудности с определением (I.9). Помимо математического вопроса о существовании предела, возникает проблема, связанная с невозможностью проведения бесконечного числа экспериментов, т. е. невозможно строгое использование (I.9). Обычный подход заключается в замене (I.9) приближенным выражением

$$\Pr(\epsilon_i) \approx \frac{M_i}{M} \quad (M \gg 1). \quad (I.10)$$

Фактически во многих случаях вероятности находят, комбинируя классический и частотный подходы. Допустим, например, что для 1200 подбрасываний кости соответствующие значениям M_i равны 198, 205, 189, 209, 214, 185 для каждой из шести граней 1, ..., 6 соответственно. Применяя (I.10), получаем соответственно вероятности $\Pr(\epsilon_i) = 0,165, 0,171, 0,157, 0,174, 0,178, 0,154$. Рассуждая здраво, все же нельзя придавать большое значение этим числам, а следует взять вместо них $\Pr(\epsilon_i) = 1/6 = 0,1666 \dots$ ($i = 1, \dots, 6$). Поступая так, мы руководствуемся, конечно, классической точкой зрения.

В данном случае определение (I.9) ясно показывает, что возможны события с нулевой вероятностью, отличные от невозможного события $\emptyset$. Если $M_i = o(M)^1$, то соответствующая вероятность $\Pr(\epsilon_i)$ равна нулю, хотя событие ϵ_i может произойти даже бесконечное число раз при $M \rightarrow \infty$. Тогда будем говорить, что событие ϵ_i *почти невероятно*. Аналогично, если $\Pr(\epsilon_i) = 1$, хотя ϵ_i не является достоверным событием $\mathcal{P}$, то будем говорить, что оно *почти достоверно*.

Допустим, мы решили теперь, что закон вероятности адекватен данному эксперименту. Конечно, полезность такого формализма определяется предсказаниями, которые могут быть выведены как логические следствия аксиом теории вероятностей. Но при проверке справедливости этих следствий мы вновь сталкиваемся с той же проблемой: необходимо установить соответствие

¹⁾ Мы используем стандартные обозначения $f(x) = o(\varphi(x))$, если $f(x)/\varphi(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$, и $f(x) = \mathcal{O}(\varphi(x))$, если $f(x)/\varphi(x) \rightarrow \text{const}$ при $x \rightarrow \infty$.

между теоретическими предсказаниями и результатами эксперимента. Здесь, конечно, априорная точка зрения бессмысленна (иначе нечего будет предсказывать!), и мы вынуждены использовать частотный подход (I.9) или скорее его приближенный вариант (I.10). Например, в ожидании последующих результатов посмотрим, что произойдет, если мы бросим две кости независимо ¹⁾. Легко показать, что вероятность выпадения двух шестерок равна $1/36$. Это подтверждается экспериментально подбрасыванием большое число раз M_i пары костей и проверкой того, что M_i/M действительно равно $1/36$. Здесь M_i обозначает число одновременного выпадения двух шестерок при подбрасывании двух костей.

Сделаем два заключительных замечания относительно определения (I.9).

1. При записи этой формулы мы допускаем, что большое число M экспериментов производится последовательно. Однако другой путь достижения той же цели заключается в том, чтобы взять большое число M копий нашей физической системы и одновременно измерять их в одном эксперименте. В нашем предыдущем примере мы можем представить себе, что 1200 костей подбрасываются одновременно, после чего определяется частота выпадения по этому одному эксперименту. В этом частном случае такая процедура весьма искусственна, но она играет чрезвычайно важную роль в приложениях к статистической механике. Действительно, N молекул в системе обычно играют эквивалентную роль и подчиняются такому же закону вероятности. Следовательно, частотная интерпретация часто применима к некоему единичному эксперименту. Такой подход проиллюстрирован далее.
2. Известная теорема теории вероятностей, которую мы здесь не доказываем, ясно показывает непрерывность и случайный характер вероятности (I.9). Допустим, что мы независимо осуществляем L раз один и тот же эксперимент, связывающий элементарное событие ϵ_i с вероятностью $\text{Pr}(\epsilon_i)$. Успешные эксперименты, взятые в целом, могут рассматриваться как один *составной* эксперимент, который сам подчиняется закону вероятности. В частности, можно определить событие «результат ϵ_i появляется L_i раз в составном эксперименте», и тогда событие, характеризующее свойством

$$\left| \frac{L_i}{L} - \text{Pr}(\epsilon_i) \right| < \varepsilon, \quad (\text{I.11})$$

¹⁾ Здесь к тому же может быть точно установлена связь между математической независимостью, определяемой ниже формулой (1.34), и физической независимостью успешных бросков, которая была мысленно допущена в (I.9). Однако мы принимаем, что первая концепция является строгим аксиоматическим следствием второй.

где ε произвольное малое число, является также хорошо определенным. Эта теорема, известная как (слабый) закон больших чисел, утверждает:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \Pr \left(\left\{ \left| \frac{L_i}{L} - \Pr(\epsilon_i) \right| < \varepsilon \right\} \right) = 1. \quad (I.12)$$

Таким образом, для достаточно большого L почти достоверно, что частота L_i/L равна вероятности $\Pr(\epsilon_i)$. Конечно, интуитивная интерпретация этого формального результата обосновывает наше определение (I.10). Однако утверждение (I.12) справедливо только в вероятностном смысле и, как уже подчеркивалось, «почти достоверно» не означает «достоверно»! Следовательно, даже если провести бесконечную последовательность экспериментов, объединяя их в один составной, окончательный предел L_i/L может и не дать вероятности $\Pr(\epsilon_i)$, хотя это не означает, что вероятность $\Pr(\epsilon_i)$ могла быть неверно определена! Это показывает существенные различия между детерминистическим и статистическим результатами. Даже если данная последовательность экспериментов не совпадает с предсказаниями теории, это не *влечет* за собой отбрасывания предпосылок теории! Впрочем, это скорее академическая точка зрения, поскольку среди людей существует мнение, что события с нулевой вероятностью практически никогда не произойдут. Таким образом, если существует некоторое противоречие между теорией и экспериментом, мы обычно отвергаем теорию. Действительно, это единственно разумная позиция — даже если теория была правильной, она окажется бесполезной.

3. СЛУЧАЙНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

3.1. Определения

Пусть

$$x = x(\epsilon_i) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (I.13)$$

есть вещественная функция ($-\infty < x < \infty$), определенная для некоторого элементарного события $\epsilon_i \in \mathcal{P}$, где $[\mathcal{P}, \Pr(\mathcal{E}_i)]$ — закон вероятности. Тогда $x(\epsilon_i)$ представляет собой определение *случайной переменной*, часто обозначаемой через X .

Тривиальный пример, иллюстрирующий это определение, — опять же игра в кости, где целое число $x(\epsilon_i) = i$ ($i = 1, \dots, 6$) сопоставлено событию ϵ_i , означающему «падение вверх гранью i ». Конечно, можно найти множество других примеров. Например, $x(\epsilon_i) = f(i)$, где f — некоторая произвольная вещественная функция i — также определяет случайную переменную.

Для счетного числа элементарных событий переменная X может быть задана также в виде дискретного набора значений x_1 ,

$x_2, \dots, x_n$. Пусть через $\{X = x_j\}$ обозначен набор всех элементарных событий ϵ_i , связанных с данным числом x_j , т. е. таких, что $x(\epsilon_i) = x_j$. Тогда функция

$$p_1(x_j) = \text{Pr}(\{X = x_j\}) \quad (\text{I.14})$$

определяет *вероятность распределения* случайной переменной X . Из (I.5) и (I.7) получим очевидные свойства

$$p_1(x_j) \geq 0, \quad \sum_j p_1(x_j) = 1. \quad (\text{I.15})$$

И наконец, если $y(x)$ — некоторая вещественная функция x , то величина Y , принимающая значение $y(x_j)$, когда $X = x_j$, также называется случайной переменной и записывается как

$$Y = y(X). \quad (\text{I.16})$$

3.2. Среднее значение и вариация

Среднее значение (или *математическое ожидание*, или *первый момент*) $\langle x \rangle$ случайной величины X определяется как

$$\langle x \rangle = \sum_j x_j p_1(x_j). \quad (\text{I.17})$$

В более общем случае для некоторой функции $y(X)$ можно написать

$$\langle y(x) \rangle = \sum_j y(x_j) p_1(x_j). \quad (\text{I.18})$$

Частотная интерпретация (I.9) подсказывает нам, что эти определения согласуются с нашими интуитивными представлениями, что среднее значение переменной есть сумма значений, принимаемых этими переменными в большом числе экспериментов, деленная на их число. Из (I.9), (I.17) действительно получим

$$\langle x \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_j M_j x_j, \quad (\text{I.19})$$

где через M_j обозначены значения встречающихся во времени событий $\{X = x_j\}$.

Аналогично введем *дисперсию* (или *среднеквадратичное отклонение*, или *второй момент*, или *среднеквадратичную флуктуацию*) через

$$\sigma^2(X) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_j (x_j - \langle x \rangle)^2 p_1(x_j), \quad (\text{I.20})$$

где σ — *среднеквадратичное отклонение*. Дисперсия дает ценную информацию о вероятности распределения $p_1(x_j)$. Если величина σ^2 мала, то $p_1(x_j)$ имеет острый пик вблизи среднего значения $\langle x \rangle$.

В экстремальном случае, когда X почти достоверно принимает только одно значение x_i , получим

$$p_1(x_j) = \delta_{i,j}, \quad (I.21)$$

где $\delta_{i,j}$ — символ Кронекера:

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j. \end{cases} \quad (I.22)$$

В этом случае из (I.17) и (I.20) получим исчезающую дисперсию $\sigma^2 = 0$. Другие примеры рассматриваются ниже.

3.3. Многомерные случайные переменные

Пусть для каждого элементарного события $\epsilon_i \in \mathcal{P}$ заданы n вещественных функций $x_1(\epsilon_i), x_2(\epsilon_i), \dots, x_n(\epsilon_i)$. Они определяют n случайных переменных $X_1, X_2, \dots, X_n$, совокупность которых определяет n -мерную случайную переменную X :

$$X \equiv (X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (I.23)$$

По аналогии с (I.14) определим теперь совместную *вероятность распределения* $p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn})$ для n переменных:

$$p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}) = \text{Pr}(\{X_1 = x_{j1}, X_2 = x_{j2}, \dots, X_n = x_{jn}\}), \quad (I.24)$$

где скобка $\{X_1 = x_{j1}, \dots, X_n = x_{jn}\}$ обобщает обозначение $\{X = x_j\}$, используемое в одномерном случае. Она представляет набор элементарных событий ϵ_i , таких, что *одновременно* $x_1(\epsilon_i) = x_{j1}, x_2(\epsilon_i) = x_{j2}, \dots, x_n(\epsilon_i) = x_{jn}$.

Очевидно, что

$$p_n \geq 0 \text{ и } \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}) = 1. \quad (I.25)$$

Обобщим таким же образом определение (I.18) для среднего значения функции $y(X)$:

$$\begin{aligned} \langle y(x_1, x_2, \dots, x_n) \rangle &= \\ &= \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} y(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}) p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}). \end{aligned} \quad (I.26)$$

Важными частными случаями (I.26) являются среднее значение самой переменной X_i ($i = 1, 2, \dots, n$)

$$\langle x_i \rangle = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} x_{ji} p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}) \quad (I.27)$$

и ее *матрица ковариаций* R_{ij} ¹⁾

$$R_{ij} = \langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle, \quad (I.28)$$

которая обобщает понятие дисперсии на многомерный случай.

¹⁾ В английском оригинале covariance matrix, для этого понятия в русской литературе стандартного термина нет. — Прим. ред.

Иногда важно знать распределение вероятности некоторой частной случайной переменной X_1 (или $n' < n$ переменных, но дальнейшее обобщение тривиально) независимо от значений, которые принимают все остальные переменные. Используя определение (I.24) и аксиомы (I.8), сразу получаем

$$\begin{aligned} p_1(x_{j1}) &= \sum_{i_2, \dots, i_n} \text{Pr}(\{X_1 = x_{j1}, X_2 = x_{j2}, \dots, X_n = x_{jn}\}) = \\ &= \sum_{i_2, \dots, i_n} p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}). \end{aligned} \quad (\text{I.29})$$

Наконец, сделаем еще одно простое, но важное обобщение. Определим *комплексную случайную величину* Z как

$$Z = X + iY, \quad (\text{I.30})$$

где X и Y — вещественные случайные переменные. Согласно определению, среднее значение Z имеет вид

$$\langle z \rangle = \langle x \rangle + i \langle y \rangle. \quad (\text{I.31})$$

3.4. Независимые случайные величины

Как уже говорилось, концепция независимости играет решающую роль в теории вероятностей. Хотя идея независимости может быть введена на уровне событий, строгая процедура требует привлечения теории множеств, что уведет нас очень далеко от наших целей, для достижения которых достаточно понятия независимости случайных величин. Мы даже ограничимся двумя случайными величинами X_1 и X_2 . Обобщение очевидно. Сначала определим *условную вероятность* X_1 при заданном значении X_2 . Обозначим ее через $p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2})$ и определим как

$$p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2}) = \frac{p_2(x_{j1}, x_{k2})}{p_1(x_{k2})}. \quad (\text{I.32})$$

Величина $p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2})$ при условии $p_1(x_{k2}) \neq 0$ есть плотность вероятности для X_1 при *фиксированном* x_{k2} . Она представляет собой вероятность того, что X_1 принимает значение x_{j1} , когда значение X_2 почти достоверно равно x_{k2} . Действительно, выражение (I.32) положительно определено, и из (I.29) следует

$$\sum_{j_1} p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2}) = 1. \quad (\text{I.33})$$

Следовательно, удовлетворяются оба фундаментальных свойства (I.15).

Говорят, что случайные величины X_1 и X_2 *независимы* (или *некоррелированы*), если условная вероятность $p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2})$ не зависит от x_{k2} , т. е. является функцией только x_{j1} :

$$p_{1|1}(x_{j1}|x_{k2}) = \Pi(x_{j1}) \text{ для всех } x_{k2}. \quad (\text{I.34})$$

Для определения функции Π подставим (I.34) в (I.32), что дает

$$p_2(x_{j1}, x_{k2}) = \Pi(x_{j1}) p_1(x_{k2}). \quad (\text{I.35})$$

Суммируя по всем возможным значениям x_{k2} и используя (I.15), (I.29), получаем

$$\Pi(x_{j1}) = p_1(x_{j1}). \quad (\text{I.36})$$

Следовательно, выражение (I.34) эквивалентно выражению

$$p_2(x_{j1}, x_{k2}) = p_1(x_{j1}) p_2(x_{k2}), \quad (\text{I.37})$$

которое представляет собой более привычную формулировку условия независимости.

Аналогично условие независимости n случайных переменных запишется как

$$p_n(x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}) = \prod_{l=1}^n p_1(x_{jl}). \quad (\text{I.38})$$

В дальнейшем мы укажем много важных приложений этой идеи. Упомянем здесь только одно следствие из (I.38): из (I.26), (I.23), (I.38) сразу получаем, что ковариация для независимых случайных величин равна нулю:

$$R_{ij} = 0 \quad i \neq j. \quad (\text{I.39})$$

3.5. Континуальный предел

До сих пор мы ограничивались рассмотрением вероятности для счетного набора событий, так как непосредственное перенесение нашей методики на несчетный набор ведет к значительным логическим трудностям, разрешимым лишь с помощью сложного математического аппарата, выходящего за пределы данной книги.

Интуитивно легко понять источник этих трудностей. Рассмотрим простой пример. Допустим, что вместо того, чтобы бросать игральную кость на плоскость, мы бросим сферу с поверхностью S , на которой отмечена некоторая точка P . Мы, конечно, предполагаем исчезающе малой вероятность того, что данная точка придет в соприкосновение с плоскостью и сфера точно встанет на точку P . Выделим теперь на сфере вместо точки малую область s . Вероятность наличия контакта между сферой и плоскостью через этот элемент поверхности — очевидно, конечное число, равное s/S . Однако область s состоит из (несчетного множества) точек. Таким образом, мы нашли некоторое событие $\mathcal{E}$ («контакт по области s »), имеющее конечную вероятность и представляющее собой совокупность элементарных событий ϵ («контакт в точке»), каждое из которых имеет нулевую вероятность. Этот парадоксальный результат указывает на невозможность простого обобщения аксиомы (I.8).

Однако во многих приложениях мы не можем отказаться от необходимости использовать континуальную вероятность. К счастью, в интересующих нас случаях это может быть сделано на уровне распределения вероятности без детального анализа закона вероятности.

Рассмотрим некоторую одномерную случайную величину X (последующее обобщение очевидно), определенную на конечном пространстве событий. Из аксиомы (I.8) и определения (I.14) получим вероятность того, что x лежит в интервале между x и $x + \Delta x$:

$$\Pr(\{x < X < x + \Delta x\}) = \sum_{x < x_j < x + \Delta x} p_1(x_j). \quad (I.40)$$

Опишем теперь процедуру *предельного перехода*, при котором число элементарных событий n неограниченно возрастает таким образом, что для *фиксированного* Δx число значений, принимаемых X внутри интервала Δx , становится всюду плотным. Таким образом,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |x_j - x_{j+1}| = 0 \quad (x < x_j < x_{j+1} < x + \Delta x). \quad (I.41)$$

Более того, допустим, что при этом предельном переходе имеет место «гладкое» распределение вероятности, т. е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |p_1(x_{j+1}) - p_1(x_j)| = 0 \quad (x < x_j < x_{j+1} < x + \Delta x). \quad (I.42)$$

Определяя функцию $\Phi_{1,n}(x')$ как

$$\Phi_{1,n}(x') = \frac{p_1(x_j)}{x_{j+1} - x_j} \quad (x_j < x' < x_{j+1}), \quad (I.43)$$

предполагаем, что предел

$$\Phi_1(x') = \lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_{1,n}(x') \quad (I.44)$$

существует и непрерывен. Согласно определению интеграла, (I.40) в пределе примет вид

$$\begin{aligned} \Pr(\{x < X < x + \Delta x\}) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{x < x_j < x + \Delta x} \Phi_{1,n}(x_j) (x_{j+1} - x_j) = \\ &= \int_x^{x+\Delta x} \Phi_1(x') dx'. \end{aligned} \quad (I.45)$$

Очевидно, что функция $\Phi_1(x) dx$ может быть интерпретирована как вероятность того, что случайная величина X лежит в интервале $(x, x + dx)$. Следовательно, $\Phi_1(x)$ есть *плотность вероят-*

ности. Эта величина удовлетворяет двум очевидным условиям [см. (I.15)]:

$$\Phi_1(x) \geq 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_1(x) dx = 1. \quad (\text{I.46})$$

Конечно, такой путь введения континуальной плотности вероятности весьма формален и основан на сильных математических допущениях. Тот факт, что представленная здесь предельная процедура может быть действительно явно реализована, иллюстрируется в нашем обсуждении случайного блуждания в разд. 6. Тем не менее во многих случаях мы рассматриваем (I.45) и (I.46) просто как *определения*, без явного выполнения предельного перехода.

Все определения и свойства, представленные в п. 3.2—3.4 для дискретного случая, могут быть перенесены сравнительно просто на континуальный случай. Суммы дискретных величин заменяются интегралами, а распределение вероятности — плотностью вероятности. Нескольких примеров будет достаточно для понимания. Среднее значение случайной функции $y(\mathbf{X})$ теперь записывается как

$$\langle y(\mathbf{X}) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y(x) \Phi_1(x) dx \quad (\text{I.47})$$

в случае одной переменной [см. (I.18)] и

$$\begin{aligned} & \langle y(x_1, x_2, \dots, x_n) \rangle = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} y(x_1, x_2, \dots, x_n) \Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

для n переменных. В (I.48) функция $\Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ есть *точечное значение плотности вероятности* (неверно называемое также *точечным распределением вероятности*) n переменных. Она подчиняется условиям

$$\begin{aligned} & \Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \geq 0, \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1. \end{aligned} \quad (\text{I.49})$$

Условие независимости этих n переменных теперь примет вид

$$\Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{k=1}^n \Phi_1(x_k). \quad (\text{I.50})$$

Так как большинство наших приложений включает непрерывные случайные переменные, то дальнейшее формальное обобщение

ние дается только для этого случая. Однако переход к случаю дискретных переменных очень прост. Действительно, предположим, что плотность вероятности мы берем в виде

$$\Phi_1(x) = \sum_j p_1(x_j) \delta(x - x_j). \quad (I.51)$$

Здесь $p_1(x_j)$ — числа, удовлетворяющие условиям (I.15), а x_j — дискретный набор точек на вещественной оси. Кроме того, используется хорошо известная δ -функция Дирака ¹⁾. Эта функция такова, что для любой произвольной гладкой функции $f(x)$ можно написать

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0). \quad (I.52)$$

Если взять, например, определение (I.47) для математического ожидания, то с помощью (I.51), (I.52) получим

$$\langle y(x) \rangle = \sum_j p_1(x_j) \int_{-\infty}^{+\infty} y(x) \delta(x - x_j) dx = \sum_j y(x_j) p_1(x_j). \quad (I.53)$$

Таким образом, мы вернулись к дискретному виду (I.18). Такой результат является общим. С помощью представлений типа (I.51) дискретный случай можно трактовать как частный вид непрерывного.

4. СТОХАСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ²⁾

$$\text{Пусть} \quad y = y(t, \epsilon_i) \quad (I.54)$$

есть вещественная функция вещественного параметра t (который в общем случае интерпретируется как время), а $\epsilon_i \in \mathcal{P}$ — элементарные события с законом вероятности $[\mathcal{P}, \text{Pr}(\mathcal{E}_i)]$. Тогда (I.54) определяет *стохастический* (или *случайный*) процесс, обозначаемый через $Y(t)$.

Важно понимать, что для каждого данного элементарного события ϵ_1 функция $y(t, \epsilon_1)$ является функцией t в смысле обычного анализа. И наоборот, для фиксированного времени t_1 функция $y(t_1, \epsilon_i)$ — случайная величина, определенная в разд. 3. Это замечание показывает, что набор $\{Y(t_1), Y(t_2), \dots, Y(t_n)\}$ ($t_1 \neq t_2 \neq \dots \neq t_n$) есть n -мерная случайная величина, для которой в непрерывном пределе может быть определена *точечная плотность вероятности*:

$$\Phi_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n). \quad (I.55)$$

¹⁾ См., например, [19].

²⁾ Рекомендуем книгу Феллера [28]. С математической точки зрения более современной представляется книга Блан-Лапьера и Форте [8], в которой рассмотрены многие аспекты случайных процессов, полезные для физиков.

Выражение (I.55) определяет стохастический процесс в каждый момент времени $t_1, t_2, \dots, t_n$. Заметим, что мы используем тот же символ $Y(t)$, который применялся ранее для обозначения случайной переменной. Определение этих переменных или просто контекст, в котором данный символ используется, не приведет к ошибочным толкованиям.

Рассматривая последовательность $n = 1, 2, \dots$, получаем иерархию функций $2n$ переменных. Анализ этой иерархии и является предметом теории стохастических процессов.

Из определений немедленно вытекают следующие свойства:

1. Функция Φ_n инвариантна по отношению к перестановке (y_i, t_i) и (y_j, t_j) для каждого $i, j \in 1, 2, \dots, n$.

2. $\Phi_n \geq 0$. (I.56)

3.
$$\int \Phi_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_n =$$

$$= \Phi_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$$
 (I.57)

[см. (I.29)].

4.
$$\int \Phi_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$$
 (I.58)

[см. (I.46)].

Отметим также, что в принципе Φ_n определена только для $t_1 \neq t_2 \neq \dots \neq t_n$. Действительно, если времена совпадают, например $t_{n-1} = t_n$, то мы получим только $(n-1)$ -мерную стохастическую переменную $\{Y(t_1), \dots, Y(t_{n-2}), Y(t_{n-1} = t_n)\}$. Последнее означает, что точечное распределение $\Phi_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$ уже дает всю требуемую информацию. Можно, однако, просто показать, что нет противоречия, если формально *определить*

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}; y_n, t_n \equiv t_{n-1}) &\equiv \\ &\equiv \delta(y_{n-1} - y_n) \Phi_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}). \end{aligned} \quad (I.59)$$

Первое обсуждение стохастических процессов представлено в следующем разделе.

5. МАРКОВСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Можно представить себе большое число различных стохастических процессов. Иерархия плотностей вероятности Φ_n указывает удобный путь их классификации. Определим вначале *чисто случайные процессы*, обладающие свойством независимости [см. (I.50)]

$$\Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = \prod_{k=1}^n \Phi_1(y_k, t_k). \quad (I.60)$$

В этом случае для полного решения задачи достаточно знания функции Φ_1 .

Легко представить ситуацию, когда соотношение (I.60) справедливо для дискретного t . Однако маловероятно, что такое уравнение может описывать действительное поведение во времени некоторого физического процесса, так как следует ожидать, что $Y(t_1)$ и $Y(t_2)$ коррелируют, если временной интервал $(t_1 - t_2)$ достаточно мал. Такие корреляции несовместимы с допущением о независимости, сделанным в (I.60).

Следующий процесс, который мы исследуем, полностью определяется знанием функции Φ_2 . Точнее, введем следующую *условную плотность вероятности* $\Phi_{n|v}$, которая очевидным образом обобщает (I.32):

$$\begin{aligned} \Phi_{n|v}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_{n+1}, t_{n+1}, \dots; y_{n+v}, t_{n+v}) = \\ = \frac{\Phi_{n+v}(y_1, t_1; \dots; y_{n+v}, t_{n+v})}{\Phi_v(y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+v}, t_{n+v})}. \end{aligned} \quad (\text{I.61})$$

Функция (I.61) представляет собой плотность вероятности того, что $Y(t_1) = y_1, \dots, Y(t_n) = y_n$, когда $Y(t_{n+1}) = y_{n+1}, \dots, Y(t_{n+v}) = y_{n+v}$. Из определения мы имеем очевидные свойства:

$$1. \Phi_{n|v} \geq 0. \quad (\text{I.62})$$

$$2. \int \Phi_{n|v} dy_1 \dots dy_n = 1 \quad (\text{I.63})$$

[см. (I.57)].

$$\begin{aligned} 3. \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = \\ = \int \Phi_{n|v}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+v}, t_{n+v}) \times \\ \times \Phi_v(y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+v}, t_{n+v}) dy_{n+1} \dots dy_{n+v}. \end{aligned} \quad (\text{I.64})$$

Благодаря симметрии Φ_n мы не теряем общности рассуждений, если предположим, что $t_1 > t_2 > \dots > t_{n+v}$. Определим теперь *марковский процесс* соотношением

$$\begin{aligned} \Phi_{n|v}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+v}, t_{n+v}) = \\ = \Phi_{n|1}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_{n+1}, t_{n+1}), (t_1 > \dots > t_n > t_{n+1} > \dots > t_{n+v}). \end{aligned} \quad (\text{I.65})$$

Следовательно, мы предполагаем, что условная вероятность $\Phi_{n|v}$ зависит лишь от предшествующего момента времени, в котором случайный процесс был задан, а не от всей предыстории системы. Будущее системы определяется ее настоящим, а не ее прошлым!

Определение (I.65) означает, что полная иерархия функций Φ_n полностью определяется Φ_2 . Действительно, возьмем снова $t_1 > \dots$

$\dots > t_n$ (как мы всегда и будем поступать в дальнейшем). Из (I.61), (I.65) следует, что

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) &\equiv \Phi_{n-1}(y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) \times \\ &\times \Phi_{1|n-1}(y_1 t_1 | y_2 t_2; \dots; y_n, t_n) = \\ &= \Phi_{n-1}(y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2). \end{aligned} \quad (\text{I.66})$$

Последовательно применяя метод итераций, получаем

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) &= \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \times \\ &\times \Phi_{1|1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) \times \dots \times \Phi_{1|1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \Phi_1(y_n, t_n), \end{aligned} \quad (\text{I.67})$$

но по определению [см. (I.29), (I.61)] имеем

$$\Phi_1(y_1, t_1) = \int \Phi_2(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_2, \quad (\text{I.68a})$$

$$\Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = \frac{\Phi_2(y_1 t_1; y_2 t_2)}{\Phi_1(y_2, t_2)}, \quad (\text{I.68b})$$

что и доказывает наше утверждение.

Естественную интерпретацию функции $\Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ можно дать в терминах *вероятностей перехода*. Для этого предположим, что $Y(t)$ описывает некоторое измеряемое свойство физической системы (например, положение тяжелой частицы, погруженной в среду, состоящую из легких частиц). Используя образный язык квантовой механики, мы можем сказать, что система находится в *состоянии* y_1 в момент времени t_1 , когда $Y(t_1) = y_1$. Тогда $\Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ дает вероятность того, что система будет находиться в состоянии y_1 в момент t_1 , если в предшествующий момент времени t_2 она находилась в состоянии y_2 . Иначе говоря, система с вероятностью $\Phi_{1|1}$ переходит из состояния y_2 в y_1 за временной интервал $(t_1 - t_2)$.

Установим теперь важное свойство, которому удовлетворяет такая вероятность перехода. Начнем с $n = 3$ в выражении (I.66):

$$\Phi_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \Phi_2(y_2, t_2; y_3, t_3). \quad (\text{I.69})$$

Проинтегрируем это уравнение по y_2 . Используя (I.57), получаем

$$\Phi_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = \int \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \Phi_2(y_2, t_2; y_3, t_3) dy_2. \quad (\text{I.70})$$

Разделив на $\Phi_1(y_3, t_3)$, приходим к выражению

$$\begin{aligned} \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_3, t_3) &= \\ &= \int \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \Phi_{1|1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2 \quad (t_1 > t_2 > t_3). \end{aligned} \quad (\text{I.71})$$

Это важное интегральное уравнение известно как уравнение *Чепмена—Колмогорова*. Его физический смысл прозрачен. Согласно этому уравнению, переход из состояния y_3 в момент t_3

в состояние y_1 в момент t_1 можно разложить на два этапа: сначала система переходит из состояния y_3 в момент t_3 в *определенное* состояние y_2 в некоторый *фиксированный* момент времени t_2 , а затем переходит из этого состояния y_2 в свое конечное состояние y_1 за интервал времени (t_2, t_1) .

Уравнение Чепмена—Колмогорова имеет в некоторых случаях прямое приложение, но чаще оно употребляется, когда мы еще допускаем, что за короткий промежуток времени $(t_1 - t_2) = \Delta t \rightarrow 0$ вероятность перехода из состояния y_1 в *другое* состояние y_2 пропорциональна Δt . Тогда получим выражение

$$\Phi_{1|1}(y_1, t_2 + \Delta t | y_2, t_2) = A\delta(y_1 - y_2) + \Delta t W_{t_2}(y_1 | y_2), \quad (I.72)$$

где $W_{t_2}(y_1 | y_2)$ определяет *вероятность перехода в единицу времени*. Первый член, включающий дираковскую δ -функцию, должен быть добавлен, если мы хотим, чтобы вероятность перехода из состояния y_1 в состояние y_2 ($\neq y_1$) была мала, когда $\Delta t \rightarrow 0$. Для этого необходимо, чтобы за такой малый промежуток времени вероятность того, что система останется в том же состоянии $y_1 = y_2$, была велика. Множитель A легко получить из условия нормировки (I.63). Имеем

$$A = 1 - \Delta t \int W_{t_2}(y_1 | y_2) dy_1. \quad (I.73)$$

Заметим, что отсюда вытекает

$$\Phi_{1|1}(y_1, t_2 | y_2, t_2) = \delta(y_1 - y_2), \quad (I.74)$$

что согласуется с нашим определением (I.59).

Подставляя (I.72) в (I.71) и переходя к пределу $\Delta t \rightarrow 0$, приходим к *дифференциальной форме уравнения Чепмена—Колмогорова*:

$$\begin{aligned} \partial_t \Phi_{1|1}(y, t | y'', t'') &= \int W_t(y | y') \Phi_{1|1}(y', t | y'', t'') dy' - \\ &- \Phi_{1|1}(y, t | y'', t'') \int W_t(y' | y) dy'. \end{aligned} \quad (I.75)$$

Физическая интерпретация этого уравнения упростится, если мы умножим его на $\Phi_1(y'', t'')$ и проинтегрируем по y'' . Тогда получим

$$\partial_t \Phi_1(y, t) = \int [W_t(y | y') \Phi_1(y', t) - W_t(y' | y) \Phi_1(y, t)] dy'. \quad (I.76)$$

Это замечательное уравнение теории стохастических процессов называется *кинетическим уравнением* (master equation)¹⁾. Оно описывает переход системы в состояние y и уход из этого состояния. Иначе говоря, вероятность пребывания в состоянии y изменяется во времени по двум причинам:

¹⁾ В отечественной литературе термин master equation переводится иногда как «основное» или «управляющее» уравнение. — *Прим. ред.*

1. Система, пребывающая в состоянии y , переходит в некоторое состояние y' с вероятностью, пропорциональной величине $W_t(y'|y)$.
2. И наоборот, система, пребывающая в состоянии y' , может с вероятностью $W_t(y|y')$ перейти в состояние y .

Основное уравнение играет важную роль в физических приложениях. Действительно, относительно легко сделать разумные предположения о вероятности перехода в единицу времени, так как она зависит только от эволюции системы за короткий временной интервал. Тем не менее основное уравнение не описывает наиболее общий марковский процесс, поскольку оно существенно зависит от обоснованности соотношения (I.72). Такое допущение может в одних случаях выполняться, а в других нет.

6. СЛУЧАЙНОЕ БЛУЖДЕНИЕ

В предыдущих разделах были описаны основные методы теории вероятностей, которые мы будем постоянно использовать при статистическом описании зависящих от времени макроскопических систем. Однако читателю может показаться неясным, как эти методы, изложенные весьма формально, могут быть использованы при практических расчетах. Чтобы не оставить его с тяжелым чувством, что эта абстрактная математика далека от реальных физических проблем, мы закончим эту главу разделом, в котором рассматривается чрезвычайно простое, но очень важное приложение этой теории, а именно задача случайного блуждания. Это приложение позволит читателю сразу оценить, как вероятностная концепция может быть использована при изучении макроскопического явления переноса. В следующих главах можно встретить множество более важных приложений.

Цель нашей модели случайного блуждания — имитировать весьма идеализированно и, возможно, нереально движение большой частицы в плотной среде, состоящей из легких молекул. Большая частица называется *броуновской* частицей (*В-частицей*) в честь ботаника Р. Броуна, который первым наблюдал движение таких частиц (пыльцы) под микроскопом. Предложенная модель настолько схематична, что мы можем ограничиться одномерным случаем. Предположим далее, что очень сложное движение В-частицы, которое возникает благодаря непрерывному столкновению с ней молекул жидкости, можно описать посредством следующей идеализации:

1. В любой момент времени В-частица находится в узлах одномерной решетки с координатами $0, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \dots$

2. В моменты времени $t = \tau, 2\tau, 3\tau \dots$ эта $\mathfrak{B}$ -частица перескакивает из некоторого узла решетки в ближайшие узлы, причем вероятности перехода в левый или правый узел равны.

Дискретный характер модели в основном оправдывается соображениями математического удобства. Мы уже упоминали о трудностях, возникающих в континуальном случае и прекрасно разрешимых путем использования процедуры предельного перехода в конце вычислений. Более существенно вероятностное описание движения. Мы полностью забыли об уравнениях движения (I.1) и предположили, что реальные движения могут быть заменены простейшей стохастической моделью, в которой хаотические столкновения со средой вызывают беспорядочные перескоки $\mathfrak{B}$ -частицы из узла в узел.

Обозначим через $p_1(m, n)$ вероятность того, что $\mathfrak{B}$ -частица находится в узле $x = m\alpha$ во время $t = n\tau$. Дискретный аналог уравнения Чепмена — Колмогорова (I.71) для нашей модели примет вид

$$p_1(m, n) = \frac{1}{2} p_1(m-1, n-1) + \frac{1}{2} p_1(m+1, n-1), \quad (\text{I.77})$$

так как $\mathfrak{B}$ -частица может находиться в узле m в момент n в том и только в том случае, если в момент $(n-1)$ она занимала положение $m' = m \pm 1$.

Применяя преобразование Фурье, можно легко найти решение уравнения (I.77) для произвольных m и n . Положим

$$p_{1,l}(n) = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} p_1(m, n) \exp(-ilm) \quad (-\pi \leq l < \pi) \quad (\text{I.78})$$

и таким же образом

$$p_1(m, n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} p_{1,l}(n) \exp(ilm) dl, \quad (\text{I.79})$$

в чем можно убедиться, подставив (I.78) в (I.79) и выполняя интегрирование по l :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \exp[il(m-m')] dl = \delta_{m,m'}. \quad (\text{I.80})$$

Умножая (I.77) на $\exp(-ilm)$ и суммируя по m , сразу получаем

$$p_{1,l}(n) = \frac{\exp(-il) + \exp(il)}{2} p_{1,l}(n-1) = \cos(l) p_{1,l}(n-1). \quad (\text{I.81})$$

Методом итераций находим решение

$$p_{1,l}(n) = (\cos l)^n p_{1,l}(0). \quad (\text{I.82})$$

Для простоты допустим, что в момент времени $t = 0$ $\mathcal{B}$ -частица находилась в узле $x = 0$. Тогда

$$p_{1,l}(0) = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} \delta_{m,0} \exp(-ilm) = 1. \quad (I.83)$$

Используя (I.79), (I.82) и (I.83), приходим к следующему представлению решений:

$$p_1(m, n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} (\cos l)^n \cos(lm) dl. \quad (I.84)$$

Для малых n легко можно выполнить интегрирование в правой части (I.84). Например, при

$$\begin{aligned} p_1(m, l) &= \frac{1}{8\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} [\exp(il) + \exp(-il)] [\exp(ilm) + \exp(-ilm)] dl = \\ &= \frac{\delta_{m,-1} + \delta_{m,+1}}{2} \end{aligned} \quad (I.85)$$

приходим к очевидному результату. Для произвольного n этот метод становится весьма трудоемким. Вспомним, однако, что физически интервал τ представляет собой некоторое среднее время между столкновениями $\mathcal{B}$ -частицы с молекулами среды. Эти интервалы времени очень малы по сравнению с интервалами, на которых проводятся макроскопические наблюдения. Поэтому нас будет интересовать предел (I.84) при $n \rightarrow \infty$.

Заметим сначала, что

$$(\cos l)^n \cos(lm) = (-1)^{n+m} [\cos(\pi - l)]^n [\cos\{(\pi - l)m\}]. \quad (I.86)$$

Отсюда можно сделать два вывода:

1. Если n и m имеют одинаковую четность — область интегрирования l (I.84) может быть сведена к интервалу $(-\pi/2, \pi/2)$:

$$p_1(m, n) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (\cos l)^n \cos(lm) dl \quad (n + m - \text{четное}). \quad (I.87a)$$

2. Если n и m разной четности, то

$$p_1(m, n) = 0 \quad (m + n - \text{нечетное}). \quad (I.87b)$$

Кроме того, легко точно вычислить математическое ожидание и второй момент m . Действительно, сразу получим

$$\langle m \rangle = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} m p_1(m, n) = 0, \quad (I.88)$$

так как $p_1(m, n)$ — четная функция m . С другой стороны,

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} m^2 p_1(m, n) = \sum_{m \text{ — четное}} \left(-\frac{1}{\pi} \right) \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (\cos l)^n \left[\frac{\partial^2}{\partial l^2} \cos(lm) \right] dl, \quad (I.89)$$

где для простоты принято, что n четное. (Аналогичный окончательный результат получим и для нечетного n .) Интегрируя по частям, получаем

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (\cos l)^n \frac{\partial^2 \cos(lm)}{\partial l^2} dl &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \left[\frac{\partial^2}{\partial l^2} (\cos l)^n \right] \cos(lm) dl = \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} [n(n-1)(\cos l)^{n-2} \sin^2 l - n(\cos l)^n] \cos(lm) dl = \\ &= \frac{n(n-1)}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} [(\cos l)^n - (\cos l)^{n-2}] \cos(lm) dl + \\ &\quad + \frac{n}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (\cos l)^n \cos(lm) dl = \\ &= n(n-1)[p_1(m, n) - p_1(m, n-2)] + np_1(m, n). \end{aligned} \quad (I.90)$$

Подставляя этот результат в (I.89) и используя (I.87) вместе с условием нормировки

$$\sum_{m=-\infty}^{m=\infty} p_1(m, n) = 1, \quad (I.91)$$

получаем очень простое выражение

$$\langle m^2 \rangle = n. \quad (I.92)$$

Это означает, что распределение вероятности $p_1(m, n)$ как функция m имеет ширину порядка $\sqrt{n}$. Вместо того чтобы пытаться вычислить (I.87) для произвольных m , когда $n \rightarrow \infty$, ограничимся областью $m \leq \sqrt{n}$. Тогда получим

$$\alpha_n = \frac{m}{\sqrt{n}} \quad (I.93)$$

и вычислим (I.87a) в пределе $n \rightarrow \infty$ для конечного α_n .

Для этого введем переменную $y = l \sqrt{n}$ и запишем

$$p_1(m, n) = \frac{1}{\pi \sqrt{n}} \int_{-\pi \sqrt{n}/2}^{+\pi \sqrt{n}/2} \left[\cos \left(\frac{y}{\sqrt{n}} \right) \right]^n \cos(\alpha_h y) dy \quad (m + n - \text{четное}). \quad (\text{I.94})$$

Интуитивно ясно, что для конечного α_h основной вклад в интеграл дают конечные значения y , для которых имеем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\cos \left(\frac{y}{\sqrt{n}} \right) \right]^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{y^2}{2n} \right)^n = \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right). \quad (\text{I.95})$$

Распространяя пределы интегрирования до бесконечности (с пренебрежимой ошибкой), получаем

$$p_1(m, n) = \frac{1}{\pi \sqrt{n}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right) \cos(\alpha_h y) dy,$$

$$n \rightarrow \infty, \quad m/\sqrt{n} = \alpha_h - \text{конечное} \quad (m + n - \text{четное}). \quad (\text{I.96})$$

Этот результат может быть получен строго (с точностью до $n^{-3/2}$). Интегрирование в (I.96) может быть легко выполнено, и окончательно имеем

$$p_1(m, n) = \left(\frac{2}{\pi n} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m^2}{2n} \right) \quad (m + n - \text{четное}) \quad (\text{I.97a})$$

$$n \rightarrow \infty, \quad m/\sqrt{n} = \alpha_h - \text{конечное}.$$

$$p_1(m, n) = 0 \quad (m + n - \text{нечетное}). \quad (\text{I.97b})$$

Заметим, что если мы условно попытаемся использовать (I.97a) в случае $m > n$, то получим $p_1(m > n, n) \neq 0$, что противоречит очевидному точному результату $p_1(m > n, n) = 0$. Однако (I.97a) нельзя использовать таким образом, так как $m/\sqrt{n}$ становится порядка $\sqrt{n}$ и стремится к бесконечности. Возникающая при этом ошибка несущественна, поскольку она экспоненциально мала [$\sim \exp(-n)$].

Осуществим теперь предельный континуальный переход, описанный в п. 3.5. Действительно, расстояние a между двумя узлами мало по сравнению с макроскопически наблюдаемым расстоянием, так же как и временной интервал τ мал по сравнению с макроскопически наблюдаемым временем. Единственное, что может сравниваться с экспериментом, это вероятность $\Phi_1(x, t) \Delta x$ того, что частица в момент времени t находится в таком интервале Δx около

точки x , который включает столь большое число узлов Δm , что справедливы неравенства

$$\Delta m = \left[\frac{\Delta x}{a} \right] \gg 1 \quad \Delta m \ll \sqrt{n}, \quad (I.98)$$

где $[l]$ для любого l есть наибольшее целое число, меньшее l . Отсюда имеем

$$\Phi_1(x, t) \Delta x = \sum_{m \leq m_1 \leq m + \Delta m} p_1 \left(m_1 \left[\frac{t}{\tau} \right] \right). \quad (I.99)$$

Замечая, что $p_1(m, n)$, заданное выражением (I.97a), слабо изменяется в интервале Δm , получаем

$$\Phi_1(x, t) \Delta x = \frac{1}{2} \left(\frac{2\tau}{a^2 \pi t} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{x^2 \tau}{2a^2 t} \right) a \Delta m, \\ t \rightarrow \infty, \quad \frac{x}{a \sqrt{t/\tau}} = \alpha_h \text{ (конечное)}. \quad (I.100)$$

Множитель $1/2$ получается из требования четности в (I.97). Если теперь определить коэффициент D как

$$D = \frac{a^2}{2\tau}, \quad (I.101)$$

то из (I.100) получим выражение

$$\Phi_1(x, t) = \frac{1}{2 \sqrt{\pi D t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 D t} \right), \quad (I.102)$$

которое справедливо в пределе

$$t \rightarrow \infty, \quad \frac{x}{\sqrt{D t}} \text{ (конечное)}. \quad (I.103)$$

Легко проверить, что $\Phi_1(x, t)$ является решением дифференциального уравнения

$$\partial_t \Phi_1(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi_1(x, t) \quad (I.104)$$

с начальными условиями

$$\Phi_1(x, 0) = \delta(x), \quad (I.105)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Заметим, что хотя уравнение (I.104) формально записано для всех x и t , его решение аппроксимирует дискретную задачу случайных блужданий только в предельном случае (I.103).

Уравнение (I.104) определяет эволюцию во времени функции плотности вероятности $\Phi_1(x, t)$. Функцию $\Phi(x, t)$ очень просто связать с физически наблюдаемой величиной; эта задача обсуждается здесь с помощью частотной интерпретации вероятности

[см. (I.101)], примененной к одному эксперименту, в котором рассматривается много идентичных копий. Вместо того, чтобы брать одну $\mathfrak{B}$ -частицу, погруженную в среду, рассмотрим большое число $N_{\mathfrak{B}}$ таких частиц. Предположим, однако, что они достаточно хорошо разбавлены, чтобы их взаимным влиянием можно было пренебречь. Если $n_{\mathfrak{B}}(x, t) \Delta x$ есть число $\mathfrak{B}$ -частиц¹⁾, расположенных в области Δx (малой, но вместе с тем такой, что $n_{\mathfrak{B}}(x, t) \Delta x \gg 1$) в окрестности точки x , то $n_{\mathfrak{B}}$ удовлетворяет тому же уравнению, что и $\Phi_1(x, t)$:

$$\partial_t n_{\mathfrak{B}}(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} n_{\mathfrak{B}}(x, t). \quad (\text{I.106})$$

Это и есть *уравнение диффузии*, хорошо известное из макроскопической физики, причем D — *коэффициент диффузии*. Строго говоря, уравнение диффузии получено при специальном выборе начальных условий

$$n_{\mathfrak{B}}(x, 0) = N_{\mathfrak{B}} \delta(x), \quad (\text{I.107})$$

однако линейность модели обеспечивает уравнению (I.106) более широкую область применений. Существенно, что любые $n_{\mathfrak{B}}(x, 0)$ могут быть приемлемыми в качестве начальных условий.

Проведем простейшее обобщение (I.92). С помощью континуальной плотности вероятности $\Phi_1(x, t)$ среднеквадратичное смещение $\mathfrak{B}$ -частицы может быть вычислено как

$$\langle x^2 \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \Phi_1(x, t) dx = 2Dt \quad (t \rightarrow \infty). \quad (\text{I.108})$$

Это известная *формула Эйнштейна*. Заметим, что при вычислении интеграла (I.108) мы использовали (I.102) при больших t и любых x , хотя, строго говоря, это уравнение можно использовать только с учетом (I.103). Это становится возможным благодаря тому, что область x , для которой условия (I.103) несправедливы, в данном случае вносит в интеграл пренебрежимо малый вклад.

В литературе имеется множество обобщений представленной здесь модели случайного блуждания, находящих интересные физические приложения²⁾. Из нашей модели мы выделим некоторые общие черты, которые будем постоянно подчеркивать и в более сложных теориях, представленных в данной книге:

1. Вероятностное описание микроскопических явлений.
2. Вывод «макроскопического» уравнения из «микроскопической»

¹⁾ Конечно, в реальном эксперименте мы будем наблюдать число $n_{\mathfrak{B}}(\mathbf{r}, t) \Delta \mathbf{r}$ $\mathfrak{B}$ -частиц в малом элементе объема $\Delta \mathbf{r}$ в окрестности $\Delta \mathbf{r}$ точки $\mathbf{r}$. Обобщение предыдущих рассуждений на трехмерный случай очевидно.

²⁾ См., например, [88].

модели; получение «микроскопических» выражений для коэффициентов переноса [см. (I.101)].

3. Понятие о важной роли асимптотического предела [см. (I.103)] в обосновании полученных макроскопических уравнений.

Предположительно «микроскопическая» модель, использующая теорию случайного блуждания, очень груба, так как в ней вследствие стохастических допущений опущено все относящееся к точной динамике движения системы. В частности, уравнение для коэффициента диффузии (I.101) микроскопически не определено в том смысле, что оно связывает D с неизвестными параметрами α и τ , а не с хорошо определенными механическими параметрами системы. Однако в следующих главах будет показано, каким образом эта грубая модель может путем постепенного улучшения служить основным целям неравновесной статистической механики.

II

Классическая теория броуновского движения

1. УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА

В этой главе вновь рассматривается движение $\mathfrak{B}$ -частицы в жидкости, идеализированное описание которого моделью случайного блуждания дано в гл. I. Усовершенствование этой теории становится необходимым, как только мы начинаем задавать вопросы, касающиеся скорости $\mathfrak{B}$ -частицы. Действительно, в нашей дискретной модели случайного блуждания в качестве существенной переменной было задано только положение $\mathfrak{B}$ -частицы, а ее скорость даже не определялась. Более того, мы полностью игнорировали уравнение движения этой частицы.

Классическая теория броуновского движения основывается на (стохастической) аппроксимации этих уравнений движения. Перечислим основные положения этой теории. Предположим для начала, что $\mathfrak{B}$ -частица с массой M , координатой $\mathbf{r}$ и скоростью $\mathbf{v}$ столь велика, что ее движение может быть описано в гидродинамическом приближении, в котором окружающая среда описывается как континуум:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}, \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} \mathbf{v}, \quad (\text{II.2})$$

где ζ — коэффициент трения $\mathfrak{B}$ -частицы. Уравнение (II.2) чисто феноменологическое, и мы не будем пытаться получить его на основе молекулярного описания окружающей среды. Однако в масштабе $\mathfrak{B}$ -частицы окружающая среда, строго говоря, не представляет собой континуум: дело в том, что молекулы, хотя и постоянно сталкиваются с $\mathfrak{B}$ -частицей, ускоряя и замедляя ее движение, их удары следуют через дискретные промежутки времени. Но поскольку (II.2) дает относительно хорошее «первое» приближение, мы допустим, что это уравнение корректно описывает движение $\mathfrak{B}$ -частицы *в среднем*; эффект дискретных соударений с молекулами окружающей среды учтем добавлением к диссипатив-

ному члену флуктуирующей силы (с нулевым средним по определению). Эта флуктуирующая сила может быть определена сопоставлением полной силы, действующей на $\mathfrak{B}$ -частицу, с механической силой (I.2). Однако это может вызвать определенные затруднения, так как флуктуирующая сила будет тогда зависеть от положений и скоростей всех молекул жидкости. Поэтому мы предпочтем идеализированное описание этой быстро меняющейся и явно неустойчивой флуктуирующей силы с помощью стохастического процесса и заменим (II.2) *уравнением Ланжевена*:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} v + \frac{\mathfrak{f}(t, \epsilon)}{M}, \quad (\text{II.3})$$

где $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ — случайная сила ¹⁾, описываемая некоторым вероятностным законом (гл. I, разд. 3). К счастью, для теоретического рассмотрения потребуется определить лишь малую часть свойств этого вероятностного закона. Уравнение (II.3) является примером *стохастического дифференциального уравнения* ²⁾. Его решение $v = v(t, \epsilon)$ зависит от вероятностного закона, так как скорость v и положение r — стохастические переменные (процессы).

Таким образом, в этом усовершенствовании описания броуновского движения основную роль продолжают играть теория стохастических процессов и введенные параметры, подобные $\zeta_{\mathfrak{B}}$, которые микроскопически не определяются (хотя экспериментально могут быть измерены). Тем не менее такой подход является все еще неудовлетворительным, поскольку, как подчеркивается в разд. 2, идея статистического равновесия в пределе больших времен является скорее вынужденной в теории, вместо того чтобы естественно появиться как одно из ее возможных следствий. Тем не менее классическая теория броуновского движения представляет собой очень важную ступень в нашем понимании неравновесной статистической механики, так как она приводит к простейшему примеру *кинетического уравнения*, определяющего эволюцию во времени плотности вероятности $\mathfrak{B}$ -частицы. Это известное *уравнение Фоккера — Планка*, которое выводится в разд. 2.

В разд. 3 уравнение Фоккера—Планка используется для вычисления эволюции во времени плотности $\mathfrak{B}$ -частиц в отсутствие внешних сил (уравнение диффузии). Это приложение, представляя самостоятельный интерес, важно еще и потому, что может быть получено двумя путями:

¹⁾ Хотя такие процессы, описываемые случайной силой $\mathfrak{f}$, непрерывны, мы формально используем обозначения, введенные в гл. I для дискретного случая в определении событий [и закона вероятности (см. стр. 18)]. Это не опасно, поскольку данная запись используется здесь только для того, чтобы подчеркнуть стохастическую природу силы $\mathfrak{f}$.

²⁾ Превосходное введение в общую теорию стохастических дифференциальных уравнений можно найти в работе Ван-Кампена [84].

1. Точным решением уравнения Фоккера—Планка.
2. С помощью приближенных методов, которые выходят далеко за рамки собственно задачи броуновского движения. Следовательно, мы получаем возможность апробировать эти приближенные методы и обрести в них уверенность. Это будет весьма полезно в будущем, когда подобные приближенные методы мы применим в тех случаях, для которых точное решение неизвестно.

Прежде чем закончить этот раздел, обратим внимание на то, что при выводе уравнения Фоккера—Планка мы не будем стремиться к максимальной строгости. В частности, мы примем ряд допущений, разумных с физической точки зрения, без исследования их взаимной согласованности. Этот тонкий вопрос рассматривается в гл. III.

2. УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА—ПЛАНКА ¹⁾

Рассмотрим плотность вероятности $\Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ ²⁾ того, что в момент времени t $\mathcal{B}$ -частица имеет координаты $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$. Из (I.68) мы можем определить вероятность того, что за интервал времени Δt $\mathcal{B}$ -частица переходит из состояния $(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v})$ в состояние $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Запишем эту вероятность в виде

$$\psi_{\Delta t}(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{v}) \equiv \Phi_{1|1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t | \mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, t - \Delta t), \quad (\text{II.4})$$

Здесь сделано допущение, что плотность вероятности зависит только от интервала Δt , но не зависит от t . Определение (II.4) сразу приводит к тому, что

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = & \int \psi_{\Delta t}(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{v}) \times \\ & \times \Phi_1(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, t - \Delta t) d(\Delta\mathbf{r}) d(\Delta\mathbf{v}). \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Если Δt достаточно мало, то можно предположить, что скорость $\mathbf{v}$ остается практически неизменной в этом временном интервале. Тогда, учитывая (II.1), запишем выражение

$$\psi_{\Delta t}(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{v}) \equiv \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v}) \delta(\Delta\mathbf{r} - \mathbf{v} \Delta t), \quad (\text{II.6})$$

¹⁾ Всю основную информацию о физических аспектах классической теории броуновского движения можно найти в работе Уэкса [88].

²⁾ Из сравнения с формальными определениями из гл. I, разд. 2, видно, что стохастический процесс $\mathbf{Y}(t)$ теперь шестимерный: $\mathbf{Y}(t) = \{\mathbf{r}(t, \epsilon), \mathbf{v}(t, \epsilon)\}$. Однако это не вынуждает нас изменять обозначения.

которое определяет $\varphi_{\Delta t}$. Подставляя (II.6) в (II.5) и интегрируя по $\Delta \mathbf{r}$, получаем

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r} + \mathbf{v} \Delta t, \mathbf{v}, t + \Delta t) = \\ = \int \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}; \Delta \mathbf{v}) \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}, t) d(\Delta \mathbf{v}). \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Кроме того, допустим, что для малого Δt вероятность перехода $\varphi_{\Delta t}$ как функция $\Delta \mathbf{v}$ имеет резкий максимум вблизи точки $\Delta \mathbf{v} = 0$. Такое допущение отражает идею малых изменений скорости тяжелой $\mathcal{B}$ -частицы, вызываемых столкновениями с молекулами окружающей среды. Тогда разложение в ряд Тейлора по Δt и $\Delta \mathbf{v}$ примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r} + \mathbf{v} \Delta t, \mathbf{v}, t + \Delta t) = \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \Delta t + \\ + (\partial_t \Phi_1) \Delta t + \mathcal{O}(\Delta v^2, \Delta v, \Delta t, \Delta t^2), \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}; \Delta \mathbf{v}) = \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \Delta \mathbf{v}) - \frac{\partial \varphi_{\Delta t}}{\partial \mathbf{v}} \cdot \Delta \mathbf{v} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi_{\Delta t}}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} : (\Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v}) + \mathcal{O}(\Delta v^3) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

и

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}, t) = \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{v}} \cdot \Delta \mathbf{v} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} : (\Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v}) + \mathcal{O}(\Delta v^3), \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

где мы использовали очевидные тензорные обозначения. Например,

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} : \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} = \sum_{i, j=x, y, z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial v_i \partial v_j} \Delta v_i \Delta v_j. \quad (\text{II.11})$$

Используя также условие нормировки [см. (I.63)]

$$\int \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \Delta \mathbf{v}) d(\Delta \mathbf{v}) = 1, \quad (\text{II.12})$$

легко получаем из (II.7)

$$\begin{aligned} \partial_t \Phi_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathcal{O}(\Delta t) = - \int \left[\left(\Phi_1 \frac{\partial \varphi_{\Delta t}}{\partial \mathbf{v}} + \varphi_{\Delta t} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{v}} \right) \cdot \frac{\Delta \mathbf{v}}{\Delta t} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\Phi_1 \frac{\partial^2 \varphi_{\Delta t}}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} + 2 \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{v}} \frac{\partial \varphi_{\Delta t}}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} \varphi_{\Delta t} \right) : \frac{\Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v}}{\Delta t} + \right. \\ \left. + \mathcal{O} \left(\frac{\Delta v^3}{\Delta t} \right) \right] d(\Delta \mathbf{v}). \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Вынося члены, не зависящие от $\Delta \mathbf{v}$, за знак интеграла, получаем

$$\begin{aligned} \partial_t \Phi_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathcal{O}(\Delta t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\Phi_1 \frac{\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} \right) + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} : \left(\Phi_1 \frac{\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{\langle \Delta v^3 \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} \right), \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

где введены первый и второй моменты $\Delta \mathbf{v}$ по вероятности перехода $\varphi_{\Delta t}$ [см. (I.27), (I.28)]. Они определяются как

$$\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = \int \Delta \mathbf{v} \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \Delta \mathbf{v}) d(\Delta \mathbf{v}), \quad (\text{II.15})$$

$$\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = \int \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \varphi_{\Delta t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \Delta \mathbf{v}) d(\Delta \mathbf{v}). \quad (\text{II.16})$$

Такая запись допустима вследствие нормировки (II.12) и поскольку очевидное условие $\varphi_{\Delta t} \geq 0$ обеспечивает то, что $\varphi_{\Delta t}$ является плотностью вероятности для переменной $\Delta \mathbf{v}$.

Мы видим, что дифференциальное уравнение (II.14) полностью определяет эволюцию во времени функции Φ_1 , если только заданы два момента (II.15) и (II.16). Последние зависят, конечно, от стохастических свойств модели через вероятность перехода $\varphi_{\Delta t}$, которую можно определить из уравнения Ланжевена (II.3). Это действительно можно сделать, но наиболее простым методом задачу можно решить, если заметить, что для решения нужны лишь два момента (II.15) и (II.16).

Заметим, что определение (II.15) [соответственно (II.16)] означает, что $\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t}$ [соответственно $(\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} - \langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} \langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t})$] может быть идентифицировано с математическим ожиданием (соответственно ковариацией) случайной величины

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{v}(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) &= \mathbf{v}_1(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) - \mathbf{v}_1(0, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \equiv \\ &\equiv \mathbf{v}_1(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) - \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

где $\mathbf{v}_1(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v})$ представляет собой решение уравнения Ланжевена для фиксированного Δt при заданных начальных условиях $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ для $\mathcal{B}$ -частицы. Таким образом, имеем [см. (I.47)]

$$\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = \langle \Delta \mathbf{v}(\Delta t; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \rangle, \quad (\text{II.18})$$

$$\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = \langle \Delta \mathbf{v}(\Delta t; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \Delta \mathbf{v}(\Delta t; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \rangle. \quad (\text{II.19})$$

Теперь для малых Δt прямое интегрирование (II.3) приводит к уравнениям

$$\Delta \mathbf{v}(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{\xi_{\mathcal{B}}}{M} \mathbf{v} \Delta t + \frac{1}{M} \int_0^{\Delta t} \mathbf{f}(\tau, \epsilon) d\tau, \quad (\text{II.20})$$

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{v}(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \Delta \mathbf{v}(\Delta t, \epsilon; \mathbf{r}, \mathbf{v}) &= \frac{\xi_{\mathcal{B}}^2}{M^2} \mathbf{v} \mathbf{v} (\Delta t)^2 - \\ &- \frac{2\xi_{\mathcal{B}}}{M^2} \mathbf{v} \Delta t \int_0^{\Delta t} \mathbf{f}(\tau, \epsilon) d\tau + \frac{1}{M^2} \int_0^{\Delta t} d\tau \int_0^{\Delta t} \mathbf{f}(\tau, \epsilon) \mathbf{f}(\tau', \epsilon) d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Взяв среднее от этих уравнений и используя (II.18), (II.19), получим

$$\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \mathbf{v} \Delta t + \frac{1}{M} \int_0^{\Delta t} \langle \mathbf{f}(\tau) \rangle d\tau, \quad (\text{II.22})$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = & \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}^2}{M^2} \mathbf{v} \mathbf{v} (\Delta t)^2 - \frac{2\zeta_{\mathfrak{B}}}{M^2} \mathbf{v} \Delta t \int_0^{\Delta t} \langle \mathbf{f}(\tau) \rangle d\tau + \\ & + \frac{1}{M^2} \int_0^{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \langle \mathbf{f}(\tau) \mathbf{f}(\tau') \rangle d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Здесь мы допустим, что статистические свойства случайной силы $\mathbf{f}$ не зависят от $\mathbf{v}$.

Этот важный результат говорит о том, что два первых момента $\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t}$ и $\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t}$ полностью определяются соответствующими моментами случайной силы. Мы видим, что нет необходимости в полном определении закона вероятности $[\mathcal{P}, \text{Pr}(\mathcal{E}_i)]$, а достаточно лишь определить простые статистические свойства силы Ланжевена $\mathbf{f}(t, \epsilon)$.

Первое свойство описывается выражением

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0, \quad (\text{II.24})$$

так как, записывая уравнение Ланжевена, мы допустили, что диссипативный член $-(\zeta_{\mathfrak{B}}/M)\mathbf{v}$ объясняет все систематические эффекты. Затем предположим, что

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}(t') \rangle = \bar{\zeta}_{\mathfrak{B}} \mathbf{U} \delta(t - t'), \quad (\text{II.25})$$

где $\mathbf{U}$ — единичный тензор, а $\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}$ — константа, определяемая ниже. Эта формула выражает ту мысль, что молекулы, сталкивающиеся с $\mathfrak{B}$ -частицей и вызывающие флуктуирующую силу, ведут себя независимо друг от друга, исключая случай, когда они действуют одновременно. Действительно, независимость поведения молекул для $t \neq t'$ означает, что

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}(t') \rangle = \langle \mathbf{f}(t) \rangle \langle \mathbf{f}(t') \rangle = 0 \quad (t \neq t') \quad (\text{II.26})$$

как следствие (II.24). В таком случае единственным путем получения нетривиального результата является предположение о δ -образном характере функции (II.25). Наличие дельта-функции Дирака физически означает, что мы имеем конечные корреляции флуктуирующей силы, сосредоточенные на временном интервале τ_c , более коротком, чем все остальные характерные времена в задаче. Наконец, допустим также, что

$$\langle \mathbf{f}(t_1) \cdots \mathbf{f}(t_n) \rangle = 0 \quad (n > 2; \text{ для любых } t_1 \cdots t_n), \quad (\text{II.27})$$

хотя тщательное рассмотрение, проведенное в гл. III, показывает, что такое допущение не совсем последовательно.

Подставляя (II.24) и (II.25) в (II.22) и (II.23), приходим к

$$\langle \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \mathbf{v} \Delta t, \quad (\text{II.28})$$

$$\langle \Delta \mathbf{v} \Delta \mathbf{v} \rangle_{\Delta t} = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}^2}{M^2} \mathbf{v} \mathbf{v} (\Delta t)^2 + \frac{\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}}{M^2} \mathbf{U} \Delta t. \quad (\text{II.29})$$

Из уравнений, аналогичных (II.23), и из соотношения (II.27) легко видно, что $\langle (\Delta v)^n \rangle$ имеет порядок по меньшей мере $(\Delta t)^2$ для $n > 2$.

Следовательно, в пределе $\Delta t \rightarrow 0$ уравнение эволюции (II.14) примет вид

$$\partial_t \Phi_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \mathbf{v} \Phi_1 \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}}{M^2} \Phi_1 \right). \quad (\text{II.30})$$

Параметр $\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}$ можно отождествить с коэффициентом трения $\zeta_{\mathfrak{B}}$ и абсолютной температурой T окружающей среды, предполагая, что, каково бы ни было начальное состояние системы, плотность вероятности $\Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ переходит за достаточно большой промежуток времени в равновесное *распределение Максвелла—Больцмана*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv \Phi_1^{\text{равн}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Mv^2}{2k_B T} \right). \quad (\text{II.31})$$

Здесь Ω — полный объем системы, k_B — постоянная Больцмана.

Хотя мы предполагаем, что читатель немного знаком с распределением Максвелла — Больцмана, возможно, имеет смысл вывести его здесь как иллюстрацию концепции независимости, несколько формально введенную в гл. I разд. 3.4. Этот вывод следует фактически из оригинальных решений Максвелла и играет важную роль в истории кинетической теории газов.

Обозначим через $\varphi_1(v_x)$ плотность вероятности того, что для данной частицы x -компонента скорости равна v_x . Так как в пространстве нет преимущественно выделенного направления, такая же функция φ_1 описывает плотности вероятности v_y и v_z . Введем также плотность вероятности F_1 того, что вектор скорости принимает данное значение $\mathbf{v}$. Снова, принимая во внимание изотропность пространства, получаем, что такая функция может зависеть лишь от абсолютного значения $\mathbf{v}$:

$$F_1 \equiv F_1(|\mathbf{v}|) = F_1 \left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \right). \quad (\text{II.32})$$

Максвелл допустил, что плотности вероятности для компонент скорости v_x, v_y, v_z независимы, и записал

$$F_1 = \varphi_1(v_x) \varphi_1(v_y) \varphi_1(v_z). \quad (\text{II.33})$$

Покажем теперь, что из (II.33) следует (II.31). Действительно, взяв первую логарифмическую производную от (II.33) по v_x , получим (для $v_x \neq 0$)

$$\frac{1}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial F_1}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{1}{F_1} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial \varphi_1(v_x)}{\partial v_x} \frac{1}{\varphi_1(v_x)}. \quad (\text{II.34})$$

Снова дифференцируя это уравнение по v_y , имеем (для $v_y \neq 0$)

$$\frac{\partial}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{1}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial F_1}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{1}{F_1} = 0. \quad (\text{II.35})$$

Отсюда

$$\frac{1}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial F_1}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{1}{F_1} = -2\alpha, \quad (\text{II.36})$$

где -2α — (неизвестная) постоянная интегрирования (II.35). Интегрируя далее, приходим к выражению

$$F_1 = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\alpha v^2), \quad (\text{II.37})$$

где множитель перед экспонентой можно определить из условия нормировки

$$\int F_1(|\mathbf{v}|) d\mathbf{v} = 1. \quad (\text{II.38})$$

Вычислим при фиксированном α среднюю кинетическую энергию одной частицы

$$\frac{E^K}{N} = \frac{M}{2} \int v^2 F_1(|\mathbf{v}|) d\mathbf{v} = \frac{3M}{4\alpha} \quad (\text{II.39})$$

и свяжем E^K с термодинамической температурой, отождествляя давление в законе для идеального газа $p = nk_B T$ ($n = N/\Omega$ — плотность) с равновесным давлением, фигурирующим в классической вириальной теореме ¹⁾ $p\Omega = 2E^K/3$.

Таким образом получим

$$\alpha = \frac{M}{2k_B T}. \quad (\text{II.40})$$

Если, кроме того, принять во внимание, что в равновесии в отсутствие внешних сил все положения в пространстве равновероятны, то мы сразу получим выражение, записанное в (II.31) для $\Phi_1^{\text{равн}}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$.

Конечно, весьма неудовлетворительной является необходимость допущения (II.31), так как достижение равновесия $\mathfrak{B}$ -частицы с окружающей средой должно быть следствием любой хорошей неравновесной теории, а не вводиться искусственно. К сожалению, мы должны подождать до обсуждения идей Больцмана (гл. IV), прежде чем сможем даже подумать о правильной формулировке основной задачи необратимости, включая обоснованность (II.31). Лучшее, что можно сделать в данной ситуации, — использовать следствия этих допущений и показать, что они ведут к нетривиальным результатам, которые могут быть проверены экспериментально.

Если (II.31) есть стационарное решение (II.30), то мы должны получить

$$0 = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \mathbf{v} \Phi_1^{\text{равн}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}}{M^2} \Phi_1^{\text{равн}} \right) \quad (\text{II.41})$$

или

$$\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} - \frac{\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}}}{2Mk_B T} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} \Phi_1^{\text{равн}} = 0. \quad (\text{II.42})$$

¹⁾ См., например, работу Тер-Хаара [79].

Чтобы это равенство удовлетворялось при любом $\mathbf{v}$, необходимо

$$\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}} = 2k_{\text{B}}T\zeta_{\mathfrak{B}}. \quad (\text{II.43})$$

Тогда уравнение (II.30) переходит в уравнение Фоккера—Планка

$$\partial_t \Phi_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[\mathbf{v} + \frac{k_{\text{B}}T}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] \Phi_1. \quad (\text{II.44})$$

Доказательство может быть без труда обобщено на случай, когда на $\mathfrak{B}$ -частицу действует внешняя сила $\mathbf{F}(\mathbf{r})$. В таком случае получим

$$\partial_t \Phi_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{M} \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[\mathbf{v} + \frac{k_{\text{B}}T}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] \Phi_1. \quad (\text{II.45})$$

Из приведенных расчетов не сразу очевиден марковский характер классического броуновского движения. В частности, начальное выражение (II.5) не зависит от этого допущения. Подробный анализ показывает, что это свойство глубоко коренится в статистических свойствах допущений для уравнения Ланжевена (т. е. для вероятности перехода $\psi_{\Delta t}$). Однако мы отложим обсуждение этого вопроса до гл. III и рассмотрим здесь некоторые следствия из уравнения Фоккера—Планка.

3. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА—ПЛАНКА. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ

Уравнение Фоккера—Планка (II.45) линейно, и, следовательно, его решения могут быть получены известными методами линейного анализа (например, методом собственных значений и методом гриновских функций). В частности, в отсутствие внешних сил решение можно получить в замкнутом виде.

Однако, прежде чем приступить к точному решению, извлекая из него физически интересные следствия, мы предпочтем не скрывать физические аспекты под довольно тяжеловесным математическим аппаратом и приступим непосредственно к разрешению физических вопросов с помощью приближенных методов, которые имеют более широкую область применений, чем уравнение Фоккера—Планка. Чтобы проверить справедливость приближенных методов, мы решим те же вопросы более удовлетворительно с математической точки зрения в приложении А и в разд. 1 гл. III.

Прежде чем приступить к вычислениям, удобно вместо одной $\mathfrak{B}$ -частицы рассмотреть систему, состоящую из $N_{\mathfrak{B}}$ $\mathfrak{B}$ -частиц. Так называемая *одночастичная функция распределения*

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N_{\mathfrak{B}} \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (\text{II.46})$$

такова, что $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v}$ определяет вероятное число $\mathfrak{B}$ -частиц, находящихся в элементарном объеме $\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v}$ в окрестности точки $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$.

Локальная плотность $\mathfrak{B}$ -частиц $n_{\mathfrak{B}}(\mathbf{r}; t)$ получается после интегрирования f_1 по всем возможным значениям скорости:

$$n_{\mathfrak{B}}(\mathbf{r}; t) = \int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}, \quad (\text{II.47})$$

а последующее интегрирование по $\mathbf{r}$ приводит к

$$\int n_{\mathfrak{B}}(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = N_{\mathfrak{B}}, \quad (\text{II.48})$$

так как Φ_1 нормирована на единицу.

Если $\mathfrak{B}$ -частицы достаточно «разбавлены» (т. е. $N_{\mathfrak{B}} \ll N_f$, где через N_f обозначено число молекул окружающей среды), то уравнение Фоккера—Планка для Φ_1 остается справедливым и мы имеем

$$\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{M} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O f_1, \quad (\text{II.49})$$

где O — оператор Фоккера—Планка, определяемый как

$$O = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} + \mathbf{v} \right). \quad (\text{II.50})$$

Уравнение Фоккера—Планка (II.49) имеет вид кинетического уравнения, описывающего эволюцию во времени одночастичной функции распределения. Рассмотрим теперь различные следствия из этого уравнения.

3.1. Электропроводность

Допустим, что $\mathfrak{B}$ -частицы заряжены и заряд на одну частицу равен eZ . Приложим постоянное электрическое поле E_x вдоль оси x . Можно ожидать, что после некоторого переходного периода будет достигнуто стационарное состояние, при котором частицы движутся с постоянной скоростью. Желательно найти соответствующий коэффициент электропроводности σ_e для такой системы.

В дальнейшем мы увидим, что эта задача может быть решена с помощью уравнения Фоккера—Планка, однако здесь нет необходимости в таком подробном описании. Действительно, рассмотрим уравнение Ланжевена (II.3), обобщенное соответствующим образом для описания введенного здесь внешнего поля:

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} v_x + \frac{eZE_x}{M} + \frac{f_x(t, \epsilon)}{M}. \quad (\text{II.51})$$

Взяв среднее от обеих частей уравнения и используя (II.24), получим

$$\frac{d \langle v_x \rangle}{dt} = - \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \langle v_x \rangle + \frac{eZE_x}{M}. \quad (\text{II.52})$$

Стационарное решение ($d \langle v_x \rangle / dt = 0$) имеет вид

$$\langle v_x \rangle = \frac{eZE_x}{\zeta_{\mathfrak{B}}}. \quad (\text{II.53})$$

Соответствующий средний ток в единице объема запишется как

$$\frac{\langle \hat{J}_{e,x} \rangle}{\Omega} \equiv n_{\mathfrak{B}} e Z \langle v_x \rangle = n_{\mathfrak{B}} \frac{e^2 Z^2 E_x}{\zeta_{\mathfrak{B}}}, \quad (\text{II.54})$$

где $n_{\mathfrak{B}}$ — (постоянная) плотность $\mathfrak{B}$ -частиц. Тогда из (II.54) следует, что коэффициент электропроводности имеет вид

$$\sigma_e = \frac{\langle \hat{J}_{e,x} \rangle}{\Omega E_x} = n_{\mathfrak{B}} \frac{e^2 Z^2}{\zeta_{\mathfrak{B}}}. \quad (\text{II.55})$$

Разумеется, бессмысленно рассматривать заряды одного типа. Мы будем исследовать систему, содержащую несколько типов зарядов $\alpha = 1 \dots l$, характеризуемых величинами n_{α} , Z_{α} , ζ_{α} , но в целом электрически нейтральную:

$$\sum_{\alpha=1}^l Z_{\alpha} n_{\alpha} = 0. \quad (\text{II.56})$$

Обобщение (II.55) на этот случай тривиально. Оно приводит к следующему выражению для коэффициента электропроводности:

$$\sigma_e = \sum_{\alpha=1}^l n_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}^2}{\zeta_{\alpha}}. \quad (\text{II.57})$$

Этот результат выглядит так просто потому, что при вычислении средней скорости $\mathfrak{B}$ -частицы флуктуирующая сила Ланжевена исчезает.

Тем не менее, чтобы иметь некоторое представление об уравнении Фоккера—Планка, целесообразно еще раз получить этот простой результат на основе уравнения (II.49). Если мы снова пренебрежем переходными эффектами и непосредственно рассмотрим стационарное состояние, то получим для пространственно однородной системы

$$\frac{eZE_x}{M} \frac{\partial f_1}{\partial v_x} = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \mathcal{O} f_1. \quad (\text{II.58})$$

Умножим это уравнение на v_x и проинтегрируем его по $\mathbf{v}$. Интегрируя по частям, получаем

$$-E_x Ze \int f_1 d\mathbf{v} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \int \left(\frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial v_x} + v_x \right) f_1 d\mathbf{v}. \quad (\text{II.59})$$

Только второй член в скобках в правой части приводит к неисчезающей величине, равной $-\zeta_{\mathfrak{B}} \langle v_x \rangle n_{\mathfrak{B}}/M$. Здесь средняя скорость $\langle v_x \rangle$ определена как

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{n_{\mathfrak{B}}} \int v_x f_1 d\mathbf{v}. \quad (\text{II.60})$$

Подставляя (II.47) и (II.60) в (II.59), мы вновь получаем (II.53). Обобщение на случай набора различных типов заряда здесь также тривиально.

В данном случае коэффициент трения является *параметром* теории, а измерение проводимости заряженных частиц может быть использовано для его экспериментального определения. Другая часто применяемая на практике процедура использует результат макроскопической теории ¹⁾

$$\zeta_{\mathfrak{B}} = 6\pi\eta a, \quad (\text{II.61})$$

где η — коэффициент вязкости среды, a — радиус $\mathfrak{B}$ -частиц. Эта формула обычно дает удовлетворительный результат. Однако с теоретической точки зрения не очевидно, что эта формула может быть справедлива вне макроскопического гидродинамического приближения, в рамках которого она получена; за исключением того случая, когда $\mathfrak{B}$ -частица имеет макроскопические размеры, выражение (II.61) может претендовать только на оценку $\zeta_{\mathfrak{B}}$ по порядку величины.

3.2. Диффузия

Мы уже видели, как модель случайного блуждания приводит к уравнению диффузии для плотности $\mathfrak{B}$ -частиц. Здесь мы получим такой же результат из уравнения Фоккера—Планка.

Начнем с уравнения (II.49) в отсутствие внешних сил и определим фурье-компоненту f_1 :

$$f_q(\mathbf{v}; t) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.62})$$

Для простоты возьмем вектор $\mathbf{q}$ вдоль оси x : $\mathbf{q} = q\mathbf{1}_x$. Тогда легко получим

$$\partial_t f_q(\mathbf{v}; t) = \left(-iqv_x + \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} 0 \right) f_q(\mathbf{v}; t). \quad (\text{II.63})$$

¹⁾ См., например, книгу Ландау и Лифшица [54].

Для сокращения записи введем *абстрактный вектор в гильбертовом пространстве* $|f\rangle$, представляющий некоторую функцию $f(v)$ от скорости v . По определению имеем

$$f(v) = \langle v | f \rangle. \quad (\text{II.64})$$

Кроме того, определим *скалярное произведение* двух векторов $|f\rangle$ и $|g\rangle$ как

$$\langle f | g \rangle = \int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} f^*(v) g(v) dv, \quad (\text{II.65})$$

где $\varphi_1^{\text{равн}}(v)$ — равновесная функция распределения Максвелла—Больцмана для скорости [см. (II.31)]

$$\varphi_1^{\text{равн}}(v) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{Mv^2}{2k_B T} \right). \quad (\text{II.66})$$

Рассмотрим теперь задачу на собственные значения

$$\left(-iqv_x + \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O \right) | \psi_n^q \rangle = \Lambda_n^q | \psi_n^q \rangle, \quad (\text{II.67})$$

где ψ_n^q — собственная функция, а Λ_n^q — соответствующее собственное значение. Если оператор в левой части выражения эрмитов, по известным собственным функциям и собственным значениям сразу можно сконструировать решение уравнения (II.63). Здесь, однако, $-iqv_x + (\zeta_{\mathfrak{B}}/M) O$ — *неэрмитов оператор*

$$\langle f | \left(-iqv_x + \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O \right) | g \rangle \neq \langle g | \left(-iqv_x + \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O \right) | f \rangle^*. \quad (\text{II.68})$$

Действительно, можно удостовериться, что

$$\langle f | \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O | g \rangle = \langle g | \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O | f \rangle^*, \quad (\text{II.69})$$

в то время как

$$\langle f | -iqv_x | g \rangle = -\langle g | -iqv_x | f \rangle^*. \quad (\text{II.70})$$

Последнее соотношение очевидно, тогда как проверка (II.69) требует небольших вычислений, представленных ниже (см. сноску на стр. 57).

Разумеется, даже в этом случае задача на собственные значения (II.67) имеет смысл. Она определяет так называемые *правосторонние собственные функции*. Однако при этом мы должны

рассматривать и так называемые *левосторонние собственные функции*, которые являются решениями уравнения ¹⁾

$$\left\langle \bar{\psi}_n^q \right| \left(-iqv_x + \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} O \right) = \bar{\Lambda}^q \left\langle \bar{\psi}_n^q \right|. \quad (\text{II.71})$$

Простая природа неэрмитовости, выявленная в (II.68)—(II.70), позволяет, однако, установить прямую связь между правосторонней и левосторонней задачами на собственные значения. Действительно, согласно определению сопряжения (отмечаемого крестиком), уравнение (II.71) эквивалентно уравнению

$$\left(-iqv_x + \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} O \right)^+ |\bar{\psi}_n^q\rangle = \bar{\Lambda}_n^{q*} |\bar{\psi}_n^q\rangle, \quad (\text{II.72})$$

и с учетом (II.69), (II.70) его можно переписать в виде

$$\left(iqv_x + \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} O \right) |\bar{\psi}_n^q\rangle = \bar{\Lambda}_n^{q*} |\bar{\psi}_n^q\rangle. \quad (\text{II.73})$$

Допустим для простоты, что эта задача не вырождена. Тогда можно следующим образом установить взаимно однозначное соответствие между задачами на собственные значения (II.67) и (II.73):

$$\langle \mathbf{v} | \bar{\psi}_n^q \rangle = \langle \mathbf{v} | \psi_n^{-q} \rangle \equiv \langle \mathbf{v} | \psi_n^q \rangle^* \quad (\text{II.74})$$

и

$$\bar{\Lambda}_n^{q*} = \Lambda_n^{-q} = \Lambda_n^{q*}. \quad (\text{II.75})$$

В этих двух уравнениях последнее равенство получается, если взять комплексно сопряженное от скорости в выражении (II.67).

К сожалению, несмотря на безобидный вид изменения, вносимого неэрмитовым членом $(-iqv_x)$, большинство строгих теорем, справедливых для эрмитовых операторов, перестает выполняться, когда мы имеем дело с неэрмитовым случаем. Например, собственное значение Λ_n^q , вообще говоря, не вещественно. Кроме того, обобщение теоремы о разложении в ряд по собственным функциям на этот случай

$$|f\rangle = \sum_n c_n^q |\psi_n^q\rangle \quad (\text{II.76})$$

редко может быть доказано строго. Однако здесь мы *допустим*, что такое обобщение справедливо, и покажем, что при этом допущении обычные формулы, справедливые для эрмитовых операторов, легко обобщаются на неэрмитов случай. Несколько подробнее о справедливости (II.76) говорится в приложении А.

¹⁾ Элементарный подход к задаче на собственные значения для неэрмитова оператора можно найти у Морса и Фешбаха [63], Деннери и Крживицки [19], Более современное изложение дано Гохбергом и Крейном [35].

Для начала покажем, что лево- и правосторонние собственные функции могут быть ортонормированы в соответствии с формулой

$$\langle \bar{\psi}_{n_1}^q | \psi_{n_2}^q \rangle = \delta_{n_1, n_2}. \quad (\text{II.77})$$

Для этого в уравнении (II.67) положим $n = n_2$ и умножим его слева на $\langle \bar{\psi}_{n_1}^q |$; аналогично в уравнении (II.71) возьмем $n = n_1$ и умножим его справа на $|\psi_{n_2}^q\rangle$. Вычитая одно выражение из другого [см. (II.75)], получаем уравнение

$$(\Lambda_{n_1}^q - \Lambda_{n_2}^q) \langle \bar{\psi}_{n_1}^q | \psi_{n_2}^q \rangle = 0, \quad (\text{II.78})$$

показывающее, что если $\Lambda_{n_1}^q \neq \Lambda_{n_2}^q$, то (II.77) удовлетворяется. Если спектр вырожден или если $n_1 = n_2$, мы всегда можем удовлетворить (II.77), следуя процедуре ортогонализации Шварца.

В соответствии с (II.77) легко установить значение коэффициента c_n^q . Действительно, умножая (II.76) на $\langle \bar{\psi}_{n_1}^q |$, сразу получаем

$$c_{n_1}^q = \langle \bar{\psi}_{n_1}^q | f \rangle. \quad (\text{II.79})$$

Уравнения (II.76) и (II.79) могут быть объединены формальным *правилом сумм*

$$\sum_n |\psi_n^q\rangle \langle \bar{\psi}_n^q| = 1, \quad (\text{II.80})$$

которое просто обобщает хорошо известный результат для эрмитовых операторов.

После этого математического отступления вернемся к решению уравнения (II.63). Напишем формально ¹⁾

$$|f_q(t)\rangle = \exp \left[\left(-iqv_x + \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} O \right) t \right] |f_q(0)\rangle. \quad (\text{II.81})$$

Учитывая разложение (II.76) для вектора $|f_q(0)\rangle$, выражение (II.81) можно переписать в виде

$$|f_q(t)\rangle = \sum_n \exp(\Lambda_n^q t) c_n^q(0) |\psi_n^q\rangle, \quad (\text{II.82})$$

определяющем формальное решение в любой момент времени t . [Здесь $c_n^q(0) = \langle \bar{\psi}_n^q | f_q(0) \rangle$.]

Чтобы извлечь пользу из этого результата, нам необходимо ввести в игру физику. Руководствуясь результатами, полученными в модели случайного блуждания, мы не можем ожидать наличия диффузионного процесса в течение всего времени для всех значений q . Подчеркнем здесь еще раз важность предельного перехода (I.103). Поэтому мы ожидаем, что для величин t и q режим,

¹⁾ См. (VIII.9).

описываемый макроскопическим законом диффузии, будет характеризоваться соотношениями

$$t \rightarrow \infty (q^2 t) \text{ — конечно.} \quad (\text{II.83})$$

Чтобы понять роль этого так называемого гидродинамического предела, рассмотрим сначала задачу на собственные значения (II.67) при $q = 0$, а именно:

$$\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O |\psi_n^0\rangle = \Lambda_n^0 |\psi_n^0\rangle. \quad (\text{II.84})$$

Вместо того чтобы решать эту задачу (в приложении А показано, как это можно сделать), рассмотрим следующее неравенство ¹⁾:

$$\begin{aligned} \left\langle f \left| \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O \right| f \right\rangle &= \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} f(v)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left[\frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} + \mathbf{v} \right] f(v) d\mathbf{v} = \\ &= \frac{\zeta_{\mathfrak{B}} k_B T}{M^2} \int \left(\frac{f}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \varphi_1^{\text{равн}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{f}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) d\mathbf{v} = \\ &= - \frac{\zeta_{\mathfrak{B}} k_B T}{M^2} \int \sum_{j=x, y, z} \left| \frac{\partial}{\partial v_j} \left(\frac{f}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) \right|^2 \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} \leq 0. \quad (\text{II.85}) \end{aligned}$$

Из неравенства следует, что собственные значения Λ_n^0 являются неположительно определенными. Знак равенства возможен только в случае $(f/\varphi_1^{\text{равн}}) = \text{const}$. Если же, кроме того, мы наложим условие нормировки f на единицу ($\langle f | f \rangle = 1$), то строго получим $f = \varphi_1^{\text{равн}}$. Из этих результатов легко видеть, что функция $|\varphi_1^{\text{равн}}\rangle$, которую мы обозначим через $|\psi_0^0\rangle$, является собственной функцией (II.84) с собственным значением, равным нулю:

$$\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O |\psi_0^0\rangle = 0 \quad |\psi_0^0\rangle \equiv |\varphi_1^{\text{равн}}\rangle \quad (\text{II.86})$$

(это можно проверить прямым вычислением), и, кроме того,

$$\Lambda_n^0 = \langle \psi_n^0 | \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} O | \psi_n^0 \rangle < 0 \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (\text{II.87})$$

Без явных вычислений мы не знаем, каковы эти собственные значения. Однако $\zeta_{\mathfrak{B}}/M$ является единственным параметром задачи, имеющим размерность Λ_n^0 . Поэтому вполне естественно допустить, что

$$|\Lambda_n^0| \approx \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (\text{II.88})$$

¹⁾ Аналогичный расчет для $\langle f | \zeta_{\mathfrak{B}} O / M | g \rangle$ позволяет доказать (II.69).

Справедливость этого предположения устанавливается в приложении А.

Возвращаясь к основной задаче (II.67), предположим, что существует собственное значение Λ_0^q , такое, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} \Lambda_n^q = 0, \quad (\text{II.89})$$

в то время как другие собственные значения удовлетворяют равенству

$$\lim_{q \rightarrow 0} \Lambda_n^q = \Lambda_n^0 \approx -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (\text{II.90})$$

Этот результат свидетельствует о том, что если взять времена $t \gg (\zeta_{\mathfrak{B}}/M)^{-1}$ при условии достаточно малого q , то решение можно будет записать в виде

$$|f_q(t)\rangle = c_0^q \exp(\Lambda_0^q t) |\psi_0^q\rangle + O\left(\exp\left(-\frac{t\zeta_{\mathfrak{B}}}{M}\right)\right);$$

$$q \rightarrow 0, \quad t \gg \left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M}\right)^{-1}. \quad (\text{II.91})$$

Взяв производную по времени от (II.91), получим

$$\partial_t |f_q(t)\rangle = \Lambda_0^q |f_q(t)\rangle \quad q \rightarrow 0. \quad (\text{II.92})$$

Так как фурье-образ плотности $\mathfrak{B}$ -частицы равен [см. (II.47)]

$$n_{\mathfrak{B}, q}(t) = \int f_q(\mathbf{v}; t) d\mathbf{v} = \langle \varphi_1^{\text{равн}} | f_q(t) \rangle, \quad (\text{II.93})$$

то мы также получим, что

$$\partial_t n_{\mathfrak{B}, q}(t) = \Lambda_0^q n_{\mathfrak{B}, q}(t) \quad q \rightarrow 0. \quad (\text{II.94})$$

Сравнивая эти уравнения с макроскопическим уравнением диффузии (I.106), фурье-образ которого имеет вид

$$\partial_t n_{\mathfrak{B}, q}(t) = -Dq^2 n_{\mathfrak{B}, q}(t), \quad (\text{II.95})$$

мы видим, что метод собственных функций позволяет вывести уравнение диффузии из уравнения Фоккера—Планка. Кроме того, мы получаем явное выражение для коэффициента диффузии D через $(-\Lambda_0^q/q^2)$. Поскольку мы приняли q очень малым, то

$$D = \lim_{q \rightarrow 0} \left(-\frac{\Lambda_0^q}{q^2} \right). \quad (\text{II.96})$$

Теперь видно, что этот предел существует и отличен от нуля. Прежде чем его вычислить, отметим значительные упрощения, которые были введены в задачу. Рассмотрев предел, при котором t становилось большим, а q — малым, мы свели решение задачи

с уравнением Фоккера—Планка к вычислению некоторого одного собственного значения уравнения (II.67) в пределе для малых q .

Тот факт, что q мало, сразу наводит на мысль о вычислении Λ_0^q помощью теории возмущений. Запишем

$$\Lambda_0^q = \Lambda_0^0 + q\Lambda_0^{(1)} + q^2\Lambda_0^{(2)} + \dots, \quad (\text{II.97})$$

где $\Lambda_0^0 = 0$ — собственное значение для невозмущенной задачи, а поправки вычисляются путем рассмотрения неэрмитовой добавки $(-iqv_x)$ как малой величины.

Подобно тому как мы показали возможность обобщения свойств ортогональности и правила сумм на неэрмитовы операторы с помощью введения лево- и правосторонних функций, можно сразу доказать, что стандартные формулы теории возмущений, хорошо известные из квантовой механики ¹⁾, остаются справедливыми для неэрмитовых возмущений. Приведем только окончательный результат ²⁾:

$$q\Lambda_0^{(1)} = \langle \psi_0^0 | -iqv_x | \psi_0^0 \rangle, \quad (\text{II.98})$$

$$q^2\Lambda_0^{(2)} = q^2 \sum_{n \neq 0} \langle \psi_0^0 | v_x | \psi_n^0 \rangle \frac{1}{\Lambda_n^0} \langle \psi_n^0 | v_x | \psi_0^0 \rangle. \quad (\text{II.99})$$

Понятно, как вычислить это выражение. Во-первых заметим, что из соображений симметрии

$$\Lambda_0^{(1)} = 0. \quad (\text{II.100})$$

Во-вторых, используя свойство (II.100) для снятия ограничения на суммирование в (II.99), перепишем это уравнение в виде

$$q^2\Lambda_0^{(2)} = q^2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \sum_{\text{по всем } n} \langle \psi_0^0 | v_x | \psi_n^0 \rangle \frac{1}{\Lambda_n^0 - \varepsilon} \langle \psi_n^0 | v_x | \psi_0^0 \rangle, \quad (\text{II.101})$$

так как член с $n = 0$ дает нулевой вклад при $\varepsilon \neq 0$.

Используя (II.84) и правило сумм

$$\sum_n | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | = 1, \quad (\text{II.102})$$

мы можем формально переписать (II.101) как

$$q^2\Lambda_0^{(2)} = q^2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \langle \psi_0^0 | v_x \frac{1}{(\zeta \mathfrak{B}/M) O - \varepsilon} v_x | \psi_0^0 \rangle. \quad (\text{II.103})$$

Уравнение (II.96), таким образом, примет вид

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \langle \psi_0^0 | v_x | \chi_\varepsilon \rangle \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_x \chi_\varepsilon(v) dv, \quad (\text{II.104})$$

¹⁾ См., например, книгу Мессиа [62].

²⁾ Отметим, что $\langle \bar{\psi}_n^0 | = \langle \psi_n^0 |$, так как O — эрмитов оператор.

где $|\chi_\varepsilon\rangle$ определяется как

$$|\chi_\varepsilon\rangle = \frac{1}{-(\zeta_{\mathfrak{B}}/M)O + \varepsilon} v_x |\psi_0^0\rangle. \quad (\text{II.105})$$

Матричный элемент в (II.104) может быть вычислен точно. Действительно, умножив (II.105) на $(-\zeta_{\mathfrak{B}}/M)O + \varepsilon$ и взяв скалярное произведение с $\langle\psi_0^0|v_x$, получим

$$\langle\psi_0^0|v_x \left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M}O + \varepsilon\right) |\chi_\varepsilon\rangle = \langle\psi_0^0|v_x^2|\psi_0^0\rangle. \quad (\text{II.106})$$

Используя определения (II.65) и (II.86) вместе с явным видом оператора O [см. (II.50)], можно значительно упростить матричный элемент. Получаем

$$\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} + \varepsilon\right) \int v_x \chi_\varepsilon(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{k_B T}{M}. \quad (\text{II.107})$$

Подставив это выражение в (II.104) и взяв предел $\varepsilon \rightarrow 0$, мы окончательно придем к результату

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_{\mathfrak{B}}}. \quad (\text{II.108})$$

Это хорошо известное соотношение Эйнштейна для коэффициента диффузии. Его обычно получают различными, часто более простыми путями (см. гл. XI). Однако достоинством этого метода является то, что он может быть без усилий обобщен на гораздо более сложные явления переноса (например, явления переноса в разреженном газе).

III

Гауссовы случайные процессы¹⁾

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ ОДНОРОДНОГО УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА—ПЛАНКА²⁾

Наряду с методом собственных функций, рассмотренным в гл. II и приложении А, необходимо развивать другие подходы для получения точного решения уравнения Фоккера—Планка. В этом разделе будет получено такое решение в замкнутом виде в том случае, когда начальное условие не зависит от $\mathbf{r}$ и является δ -функцией в пространстве скоростей, а именно, когда

$$\Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0) = \frac{1}{\Omega} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0). \quad (\text{III.1})$$

Прежде всего сделаем следующие упрощения, приводящие к более удобной записи без существенной потери общности:

1. Из начального условия (III.1) очевидно, что плотность вероятности $\Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ не зависит от $\mathbf{r}$ для всех t . В этом случае проще рассматривать плотность вероятности скорости $\varphi_1(\mathbf{v}; t)$ (называемую также *функцией распределения по скоростям*; см. гл. VII), которая определяется как

$$\varphi_1(\mathbf{v}; t) = \int_{\Omega} \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{III.2})$$

2. Поскольку начальное условие (III.1) принимает вид

$$\varphi_1(\mathbf{v}; 0) = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0), \quad (\text{III.3})$$

то решение $\varphi_1(\mathbf{v}, t)$ уравнения Фоккера—Планка, очевидно, дает плотность вероятности иметь значение скорости $\mathbf{v}$ в момент времени t , если при $t = 0$ скорость была точно равна $\mathbf{v}_0$, и может быть интерпретировано как условная плотность вероятности. Учитывая это, запишем наше частное решение в виде

$$\varphi_1(\mathbf{v}; t) \equiv \varphi_{1|1}(\mathbf{v}, t | \mathbf{v}_0, 0). \quad (\text{III.4})$$

¹⁾ Эта глава может быть пропущена при первом чтении.

²⁾ По этим и другим вопросам, обсуждаемым в данной главе, рекомендуем обратиться к работе [18].

Решения такого вида известны в математике как *фундаментальные решения* (или *функции Грина*).

3. Ограничимся одним измерением, обозначая v_x через v . Таким образом, мы ищем решение уравнения

$$\partial_t \varphi_{111}(v, t | v_0, 0) = \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left(v + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial v} \right) \varphi_{111}(v, t | v_0, 0), \quad (\text{III.5})$$

причем

$$\varphi_{110}(v, 0 | v_0, 0) = \delta(v - v_0). \quad (\text{III.6})$$

Определим переменную u :

$$u = \exp \left(\frac{\zeta \mathfrak{B} t}{M} \right) v, \quad (\text{III.7})$$

и функцию

$$\chi(u, t | v_0, 0) = \varphi_{111} \left(\exp \left(-\frac{\zeta \mathfrak{B} t}{M} \right) u, t | v_0, 0 \right). \quad (\text{III.8})$$

После элементарных преобразований уравнение (III.5) примет вид

$$\partial_t \chi(u, t | v_0, 0) = \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} \left[1 + \exp \left(\frac{2\zeta \mathfrak{B} t}{M} \right) \frac{k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right] \chi(u, t | v_0, 0). \quad (\text{III.9})$$

В таком виде уравнение легко решается с помощью фурье-преобразования χ по переменной u . Если положить

$$\chi_\omega(t | v_0, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega u) \chi(u, t | v_0, 0) du, \quad (\text{III.10})$$

то из (III.9) следует уравнение

$$\partial_t \chi_\omega = \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} \left[1 - \exp \left(\frac{2\zeta \mathfrak{B} t}{M} \right) \frac{k_B T}{M} \omega^2 \right] \chi_\omega. \quad (\text{III.11})$$

Решение этого уравнения с начальным условием [см. (III.3)]

$$\chi_\omega(0 | v_0, 0) = \exp(-i\omega v_0) \quad (\text{III.12})$$

имеет вид

$$\chi_\omega(t | v_0, 0) = \exp \left[-i\omega v_0 + \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} \left(t - \frac{k_B T \omega^2}{M} \int_0^t \exp \left(\frac{2\zeta \mathfrak{B} t'}{M} \right) dt' \right) \right]. \quad (\text{III.13})$$

Этот результат можно проверить, дифференцируя его по t . В обозначениях

$$\gamma(t) = \exp \left(\frac{2\zeta \mathfrak{B} t}{M} \right) - 1 \quad (\text{III.14})$$

функция χ задается следующим фурье-преобразованием гауссова интеграла:

$$\chi(u, t | v_0, 0) = \frac{\exp(\zeta \mathfrak{B}^t/M)}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i\omega(u - v_0) - \frac{k_B T}{2M} \gamma(t) \omega^2 \right] d\omega, \quad (\text{III.15})$$

который можно вычислить, дополняя до квадрата члены в экспоненте; в таком случае имеем

$$\chi(u, t | v_0, 0) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T \gamma(t)} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\zeta \mathfrak{B}^t}{M} \right) \exp \left[-\frac{M(u - v_0)^2}{2k_B T \gamma(t)} \right]. \quad (\text{III.16})$$

Возвращаясь к переменной v , находим требуемое решение

$$\varphi_{111}(v, t | v_0, 0) = \left(\frac{M}{2\pi(1 - \Gamma^2(t))k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{M(v - v_0 \Gamma(t))^2}{2(1 - \Gamma^2(t))k_B T} \right], \quad (\text{III.17})$$

где

$$\Gamma(t) = \exp \left(-\frac{\zeta \mathfrak{B}^t}{M} \right). \quad (\text{III.18})$$

Гауссов характер выражения (III.17) является важным свойством, которое мы изучим более полно в следующих разделах. Случайные процессы такого типа имеют общее название гауссовых случайных процессов. Кроме того, так как уравнение Фоккера—Планка описывает марковский процесс (см. разд. 4.2), будем говорить здесь о *гауссовом марковском процессе*. Величине $\Gamma(t)$ можно придать очень простой смысл в терминах условной вероятности, определяя $v(t, \epsilon)$ как

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} v \varphi_{111}(v, t | v_0, 0) dv. \quad (\text{III.19})$$

Действительно, имеем равенство

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = v_0 \Gamma(t), \quad (\text{III.20})$$

которое показывает, что $\Gamma(t)$ описывает уменьшение среднего значения скорости $v(t, \epsilon)$ по сравнению с первоначально заданным. Заметим также, что при $t \rightarrow \infty$ функция φ_{111} приближается к распределению Максвелла. Конечно, это не является неожиданностью, поскольку мы сформулировали теорию броуновского движения таким образом, чтобы это автоматически выполнялось [см. (II.31)].

2. СТАЦИОНАРНЫЙ СЛУЧАЙНЫЙ ПРОЦЕСС

В этом разделе вводятся некоторые дополнительные определения и свойства случайных процессов ¹⁾. Несмотря на то что для них можно было найти соответствующее место в первой главе, мы предпочли поместить их здесь, поскольку их приложения рассматриваются в разд. 3, посвященном гауссовым процессам.

2.1. Определение стационарности

Случайный процесс $Y(t)$ называется *стационарным* (в узком смысле), если его точечное распределение вероятности удовлетворяет условию

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1 + \tau; y_2, t_2 + \tau; \dots; y_n, t_n + \tau) = \\ = \Phi_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

(для всех n и τ). Таким образом, статистические характеристики процесса зависят только от разности времен $t_1 - t_2, t_2 - t_3, \dots$, а не от абсолютного значения времени. В частности, $\Phi_1(y_1, t) = \Phi_1(y_1)$, а математическое ожидание $Y(t)$

$$\langle y(t) \rangle \equiv \int y \Phi_1(y, t) dy = c \quad (\text{III.22})$$

есть постоянная величина.

Аналогично имеем

$$\langle y(t + \tau) y(t) \rangle = \int y_1 y_2 \Phi_2(y_1, t + \tau; y_2, t) dy_1 dy_2 \equiv R(\tau) = R(-\tau) \quad (\text{III.23})$$

(мы использовали свойство 1 на стр. 30). Функция $R(\tau)$, называемая *корреляционной функцией* (или *ковариацией*) процесса $Y(t)$, зависит только от абсолютного значения разности времен τ . Она удовлетворяет очень важному неравенству

$$|R(\tau)| \leq R(0). \quad (\text{III.24a})$$

Это можно показать, взяв случайную переменную $Y(\tau) \pm Y(0)$ при фиксированном τ . Тогда

$$0 \leq \langle (y(\tau) \pm y(0))^2 \rangle = \langle y^2(\tau) \rangle + \langle y^2(0) \rangle \pm 2 \langle y(\tau) y(0) \rangle. \quad (\text{III.24б})$$

Условие стационарности сразу приводит к (III.24a).

Иногда удобно также рассматривать *нормированную корреляционную функцию*

$$\Gamma(\tau) = \frac{\langle y(\tau) y(0) \rangle}{\langle y^2(0) \rangle}, \quad (\text{III.25})$$

¹⁾ Расширенное, но элементарное обсуждение изучаемых в этом разделе вопросов можно найти в книге Папулиса [66].

которая определена так, что

$$|\Gamma(\tau)| \leq \Gamma(0) = 1. \quad (\text{III.26})$$

Иногда трудно оценить, выполняется ли условие (III.21) для всех n ; в таком случае необходимо, чтобы удовлетворялись условия (III.22) и (III.23). Эти два условия определяют *стационарность случайного процесса в широком смысле*.

2.2. Эргодичность

Рассмотрим среднее по времени от стационарного процесса $Y(t)$ в интервале $(-T_1, T_1)$

$$\bar{y}_{T_1}(\epsilon) \equiv \frac{1}{2T_1} \int_{-T_1}^{T_1} y(t, \epsilon) dt. \quad (\text{III.27})$$

Согласно обозначению, $y_{T_1}(\epsilon)$ — случайная величина. Допустим, например, что $y(t, \epsilon) = f(\epsilon)$, где $f(\epsilon)$ — не зависящая от времени случайная переменная с ненулевой дисперсией. Тогда получим $\bar{y}_{T_1}(\epsilon) = f(\epsilon)$, откуда следует, что дисперсия $\bar{y}_{T_1}(\epsilon)$ также ненулевая.

Так как процесс $Y(t)$ — стационарный, математическое ожидание $\bar{y}_{T_1}(t)$ определено в пределе $T_1 \rightarrow \infty$.

Действительно,

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \langle \bar{y}_{T_1} \rangle = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-T_1}^{T_1} \langle y(t) \rangle dt = c. \quad (\text{III.28})$$

Здесь использованы обозначения (III.22). Говорят, что процесс $Y(t)$ *эргодичен для средних*, если при $T_1 \rightarrow \infty$ случайная переменная $\bar{y}_{T_1}(\epsilon)$ стремится почти для всех ϵ к своему среднему значению c . Как уже было проиллюстрировано на простом примере [см., например, (I.21)], можно легко доказать, что случайная переменная полностью определяется своим средним значением тогда и только тогда, когда ее дисперсия равна нулю. Следовательно, математическое определение эргодичности для средних можно записать как

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \langle (\bar{y}_{T_1} - c)^2 \rangle = 0. \quad (\text{III.29})$$

Следующая теорема позволяет нам переписать это определение в более употребимых терминах.

Стационарный процесс $Y(t)$ эргодичен для средних тогда и только тогда, когда

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{T_1} \int_0^{2T_1} \left(1 - \frac{|\tau|}{2T_1}\right) (R(\tau) - c^2) d\tau = 0. \quad (\text{III.30})$$

Эта теорема утверждает, что если случайный процесс $(Y(t) - c)$ с нулевым математическим ожиданием эргодичен, то его ковариация убывает достаточно быстро (т. е. быстрее, чем t^{-1}). Это обычно имеет место для случайных процессов, описывающих наблюдаемые свойства макроскопических систем.

Легко доказать эту теорему. Без потери общности можно положить $c = 0$. По определению

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \langle \bar{y}^2 \rangle_{T_1} = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{4T_1^2} \int_{-T_1}^{T_1} dt \int_{-T_1}^{T_1} \langle y(t) y(t') \rangle dt'. \quad (\text{III.31})$$

С помощью переменных $\theta = (t + t')/2$ и $\tau = (t - t')$ запишем (III.31) в следующем виде:

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \langle \bar{y}_{T_1}^2 \rangle = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{4T_1^2} \int_{-2T_1}^{2T_1} (2T_1 - |\tau|) R(\tau) d\tau, \quad (\text{III.32})$$

и (III.30) следует из (III.32) в силу симметрии $R(\tau) = R(-\tau)$.

Идея эргодичности для средних может быть обобщена на эргодичность для высших моментов ¹⁾.

Важная роль эргодичности очевидна. Выполнение условий эргодичности означает, что вместо измерения средних значений стационарного процесса $Y(t)$ путем проведения большого числа независимых экспериментов мы можем с тем же успехом измерять средние по времени для некоторого единственного события. Это нам дает временную версию закона больших чисел.

2.3. Спектральная плотность и теорема Винера—Хинчина

Если ковариация $R(\tau)$ убывает быстрее, чем $1/\tau$, то можно определить ее преобразование Фурье, называемое *спектральной плотностью*

$$\mathcal{P}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} R(\tau) d\tau. \quad (\text{III.33})$$

Условие вещественности $R(\tau) = R^*(\tau)$ и симметрия $R(\tau) = R(-\tau)$ означают, что $\mathcal{P}(\omega)$ вещественная и четная функция ω :

$$\mathcal{P}(\omega) = 2 \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) R(\tau) d\tau. \quad (\text{III.34})$$

¹⁾ См. работу Папулиса [66].

Аналогично, обратное преобразование имеет вид

$$R(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega\tau} \mathcal{P}(\omega) d\omega \quad (\text{III.35})$$

и может быть упрощено

$$R(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) \mathcal{P}(\omega) d\omega. \quad (\text{III.36})$$

Понятие спектральной плотности играет важную роль во многих областях физики, что проиллюстрировано в части D. В определениях (III.33) и (III.36) используется стандартный интеграл Фурье, и не имело бы смысла приводить их здесь, если бы не одно важное и нетривиальное свойство

$$\mathcal{P}(\omega) \geq 0, \quad (\text{III.37})$$

составляющее существо *теоремы Винера—Хинчина*.

Идея, приводящая к этой теореме, состоит в следующем. Вспоминая, что функция $R(\tau)$ определена как ковариация стационарного процесса, зададим себе вопрос: не можем ли мы вместо определения фурье-преобразования для таких средних непосредственно построить преобразование Фурье для самого процесса $Y(t)$? Первое, что приходит в голову, это определение процесса $\bar{Y}(\omega)$ через интеграл Фурье

$$\bar{Y}(\omega) \stackrel{?}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} Y(t) dt, \quad (\text{III.38})$$

а для данного события ϵ (III.38), конечно, примет вид

$$\bar{y}(\omega, \epsilon) \stackrel{?}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} y(t, \epsilon) dt. \quad (\text{III.39})$$

Однако сама природа стохастических процессов указывает на возможные трудности в определении такого фурье-преобразования. Предел $t \rightarrow \pm\infty$ не является обычно хорошо определенным для случайных процессов, а в этом случае интеграл Фурье в (III.38) и (III.39) не имеет смысла с общепринятой точки зрения. Строгая математическая теория, так называемый *гармонический анализ*¹⁾, позволяет обойти эти трудности, но такой подход требует аппарата, выходящего за рамки настоящей книги. Проще заранее допустить, что поведение случайных процессов при $t \rightarrow \pm\infty$ не должно быть существенным для описания физических явлений на ограниченных временных интервалах. Такое допущение дает возможность искажать данный случайный процесс при больших временах,

¹⁾ См., например, [8].

не влияя на «физику» задачи. Один из путей, ведущих к этому, заключается в замене (III.39) на

$$\bar{y}_{T_1}(\omega, \epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} y_{T_1}(t, \epsilon) dt, \quad (\text{III.40})$$

где

$$\bar{y}_{T_1}(t, \epsilon) = \begin{cases} \bar{y}(t, \epsilon) & |t| < T_1, \\ 0 & |t| > T_1. \end{cases} \quad (\text{III.41})$$

Здесь T_1 — достаточно большое время, которое в конце вычислений мы устремим к бесконечности.

Величины y_T и y_{T_1} удовлетворяют равенству

$$\begin{aligned} \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-\infty}^{+\infty} |y_{T_1}(t, \epsilon)|^2 dt = \\ = \frac{1}{2\pi} \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{y}_{T_1}(\omega, \epsilon)|^2 d\omega, \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

вытекающему из теоремы Парсеваля. Используя вещественность $Y(t)$ и допуская возможность перестановки предела и интеграла в правой части (III.42), получаем

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{y}_{T_1}^2(t, \epsilon) dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} s(\omega, \epsilon) d\omega, \quad (\text{III.43})$$

где

$$s(\omega, \epsilon) = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} |\bar{y}_{T_1}(\omega, \epsilon)|^2 \quad (\text{III.44})$$

(предполагается, конечно, что данный предел существует). Ясно, что $s(\omega, \epsilon)$ — все еще случайная переменная, но тем не менее также очевидно, что она положительно определена:

$$s(\omega, \epsilon) \geq 0. \quad (\text{III.45})$$

Интуитивно мы ожидаем наличия некоторой связи между $s(\omega, \epsilon)$ и спектральной плотностью $\mathcal{P}(\omega)$, так как обе эти величины зависят квадратично от процесса $Y(t)$. Такая связь устанавливается следующей теоремой.

Если

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tau |R(\tau)| d\tau < \infty, \quad (\text{III.46})$$

то

$$\mathcal{P}(\omega) = \langle s(\omega) \rangle. \quad (\text{III.47})$$

Свойство (III.37) сразу следует из этой теоремы и неравенства (III.45).

Доказательство (III.47) непосредственно следует из вычислений, переводящих (III.31) в (III.32). Начнем с определения

$$\langle s(\omega) \rangle = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-T_1}^{T_1} dt \int_{-T_1}^{T_1} e^{i\omega(t-t')} \langle y(t) y(t') \rangle dt'. \quad (\text{III.48})$$

Из стационарности $Y(t)$ получаем, заменяя переменные t, t' на $\tau = (t - t')$, $\theta = (t + t')/2$,

$$\langle s(\omega) \rangle = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \int_{-2T_1}^{+2T_1} e^{i\omega\tau} \left(1 - \frac{|\tau|}{2T_1}\right) R(\tau) d\tau. \quad (\text{III.49})$$

В пределе член в круглых скобках, включающий множитель $|\tau|R(\tau)$, исчезает вследствие выполнения условия (III.46), и мы, принимая во внимание определение (III.33), приходим к (III.47).

Хотя эта теорема может быть сформулирована и при более слабых условиях, данный ее вариант вполне удовлетворителен для большинства приложений, для которых ковариация $R(\tau)$ убывает достаточно быстро и выполняется условие (III.46). Кроме того, можно определить также условия, обеспечивающие справедливость равенства $\mathcal{P}(\omega) = s(\omega, \epsilon)$ с вероятностью 1 (еще один пример эргодичности). Тем не менее мы не будем рассматривать здесь этот вопрос, так как равенства (III.47) достаточно для того, чтобы обеспечить справедливость теоремы Винера—Хинчина.

3. ГАУССОВ СТАЦИОНАРНЫЙ ПРОЦЕСС

3.1. Определение

Рассмотрим одномерный *периодический* (с периодом T_1) случайный процесс $Y(t)$ с нулевым временным средним. Разложим в ряд Фурье:

$$Y(t) = \sum_{k=1}^{\infty} [A_k \cos(\omega_k t) + B_k \sin(\omega_k t)], \quad (\text{III.50})$$

где $\omega_k = 2\pi k/T_1$ ($k = 1, 2, \dots, n, \dots$), а A_k и B_k — вещественные случайные переменные. Предположение о периодичности, из которого следует дискретный характер k , обеспечивает простую математическую обработку. Однако мы интересуемся пределом при $T_1 \rightarrow \infty$, при котором периодичность не будет играть роли. Математически это проявляется в переходе от дискретных сумм к соответствующим интегралам.

Предположим, что случайные переменные A_k и B_k распределены по закону Гаусса. Их точечная плотность вероятности имеет следующий вид:

$$\Phi(a_{k_1}, a_{k_2}, \dots, b_{k_1}, b_{k_2}, \dots) = \prod_k \frac{1}{\sigma_k \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{a_k^2 + b_k^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (\text{III.51})$$

где

$$\sigma_k^2 = \langle a_k^2 \rangle = \langle b_k^2 \rangle = \frac{2\mathcal{P}(\omega_k)}{T_1}. \quad (\text{III.52})$$

Последнее равенство в (III.52) определяет функцию $\mathcal{P}(\omega_k)$, которая по предположению стремится к некоторой гладкой функции от континуальных переменных ω_k при $T_1 \rightarrow \infty$.

Подчеркнем формальный характер определения (III.51), связанный со счетным числом переменных a_k и b_k . Строго говоря, такой набор неопределен, но он обеспечивает удобный подход для обобщения величин, задаваемых иерархией плотностей:

$$\Phi_{n+n'}(a_{k_1}, \dots, a_{k_n}, b_{k_{n+1}}, \dots, b_{k_{n+n'}}), \quad (\text{III.53})$$

определенных для произвольного конечного числа (n и n' соответственно) переменных a_k и b_k . Формальное правило таково: для получения (III.53) необходимо проинтегрировать (III.51) по всем переменным, за исключением $a_{k_1}, \dots, a_{k_n}, b_{k_{n+1}}, \dots, b_{k_{n+n'}}$.

Определенный таким образом случайный процесс $Y(t)$ в пределе $T_1 \rightarrow \infty$ называется *стационарным гауссовым процессом*. Обоснование слова «гауссов» очевидно, стационарность же проверяется позже.

Мы знаем, что процесс $Y(t)$ характеризуется иерархией точечных распределений $\Phi_n(y_1, t_1; y_2, t_2, \dots; y_n, t_n)$. Однако проще рассмотреть сначала следующее среднее:

$$\begin{aligned} \langle y(t_1) \dots y(t_n) \rangle &= \sum_{k_1} \dots \sum_{k_n} \langle [a_{k_1} \cos(\omega_{k_1} t_1) + \\ &+ b_{k_1} \sin(\omega_{k_1} t_1)] \dots [a_{k_n} \cos(\omega_{k_n} t_n) + \\ &+ b_{k_n} \sin(\omega_{k_n} t_n)] \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

Убедимся, что в соответствии с (III.51) уравнение (III.54) равно нулю для всех нечетных n . Действительно, в этом случае по крайней мере одна из переменных a_k (или b_k) появляется в выражении в нечетной степени и для любого целого l имеем

$$\langle a_k^{2l+1} \rangle = \langle b_k^{2l+1} \rangle = 0. \quad (\text{III.55})$$

Для четных n процедура вычисления несколько длиннее, но также проста. Чтобы получить неисчезающий вклад в правой части

(III.54), мы должны взять члены, в которых четное число a_k (или b_k) имеет один и тот же индекс k . Имеем в таком случае

$$\langle a_k^{2l} \rangle = \langle b_k^{2l} \rangle = \frac{1}{\sigma_k \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a_k^{2l} \exp\left(-\frac{a_k^2}{2\sigma_k^2}\right) da_k = \frac{(2l)!}{2^l l!} \sigma_k^{2l}. \quad (\text{III.56})$$

Рассмотрим теперь те члены суммы, которые включают g различных индексов $k_1 \dots k_g$, каждый с $2n_r$ ($r = 1 \dots g$) множителями a_k (или b_k). Из (III.52) и (III.56) получим множитель

$$\frac{1}{T_1^{\sum_{r=1}^g n_r}} = \frac{1}{T_1^{n/2}}. \quad (\text{III.57})$$

С другой стороны, мы имеем g независимых суммирований по переменным k . В пределе $T_1 \rightarrow \infty$ это приводит к тому, что

$$\sum_{k_1} \dots \sum_{k_g} \dots \rightarrow \left(\frac{T_1}{2\pi}\right)^g \int_0^\infty d\omega_1 \dots \int_0^\infty d\omega_g \dots \quad (\text{III.58})$$

Таким образом, этот вклад имеет порядок $T_1^{-(n/2)+g}$ и в пределе остаются лишь члены, соответствующие $g = n/2$ (так как $n \leq 2g$). Это возможно только тогда, когда a_k (или b_k) группируются *парами*, т. е. $l = 1$ в (III.56).

Отсюда сразу получим

$$\begin{aligned} & \langle y(t_1) \dots y(t_{2n}) \rangle = \\ &= \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{парам } (ij)}} \prod_{r=1}^n \int_0^\infty \cos[\omega_r(t_i - t_j)] \mathcal{P}(\omega_r) \frac{d\omega_r}{\pi}, \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

где сумма по всем парам (ij) показывает, что мы должны выбирать пары из $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$ всеми возможными способами. Из (III.59) можно сделать два заключения.

1. Процесс, определяемый (III.51), действительно стационарный:

$$\langle y(t_1) \dots y(t_{2n}) \rangle = \langle y(t_1 + \tau) \dots y(t_{2n} + \tau) \rangle. \quad (\text{III.60})$$

2. Средние (III.54) полностью определяются своей ковариацией

$$\langle y(t) y(0) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos(\omega t) \mathcal{P}(\omega) d\omega. \quad (\text{III.61})$$

Это фундаментальное свойство гауссова процесса. Кроме того, из (III.61) вытекает также и то, что функция $\mathcal{P}(\omega)$ может быть идентифицирована со спектральной плотностью [см. (III.36)], это служит обоснованием нашего определения.

3.2. Точечные распределения

Обратимся вновь к определению точечного распределения $\Phi_n(y_1 t_1; \dots; y_n, t_n)$ стационарного гауссова процесса. Вычисления основываются на следующей лемме.

Если n переменных $a_1 \dots a_n$ распределены согласно закону Гаусса

$$\Phi_n(a_1, \dots, a_n) = \prod_{k=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left(-\frac{a_k^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (\text{III.62})$$

то s следующих линейных комбинаций a_i ($s \leq n$):

$$y_t = \sum_{k=1}^n c_{tk} a_k \quad (t = 1; \dots; s) \quad (\text{III.63})$$

также имеют гауссово распределение

$$\Phi_s(y_1, \dots, y_s) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^s |\mathbf{R}|}} \exp\left(-\frac{1}{2|\mathbf{R}|} \sum_{t,t'=1}^s \mathcal{R}_{tt'} y_t y_{t'}\right). \quad (\text{III.64})$$

Здесь коэффициенты $\mathcal{R}_{tt'}$ представляют собой алгебраическое дополнение $R_{tt'}$ в симметричной матрице $\mathbf{R}$ с элементами

$$R_{tt'} = \sum_{k=1}^n c_{tk} c_{t'k} \sigma_k^2 \equiv \langle y_t y_{t'} \rangle, \quad (\text{III.65})$$

а $|\mathbf{R}|$ — детерминант матрицы $\mathbf{R}$.

Доказательство. С помощью известного представления δ -функции Дирака

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[ip(x - x')] dp \quad (\text{III.66})$$

точечное распределение $\Phi_s(y_1, \dots, y_s)$ может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Phi_s(y_1, \dots, y_s) &= \int \left[\prod_{t=1}^s \delta\left(y_t - \sum_k c_{tk} a_k\right) \right] \times \\ &\quad \times \Phi_n(a_1, \dots, a_n) da_1 \dots da_n = \\ &= \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^{2s+n}} \frac{1}{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \left[\exp\left(-\sum_{k=1}^n \frac{a_k^2}{2\sigma_k^2}\right) da_1 \dots da_n \times \right. \\ &\quad \times \left. \int \prod_{t=1}^s \exp\left[ip_t \left(y_t - \sum_{k=1}^n c_{tk} a_k\right)\right] dp_1 \dots dp_s \right] \quad (\text{III.67}) \end{aligned}$$

Меняя порядок интегрирования по переменным a и p и дополняя до квадрата экспоненту в интеграле по a , получаем

$$\Phi_s(y_1, \dots, y_s) = \frac{1}{(2\pi)^s} \int \exp \left(i \sum_{t=1}^s y_t p_t - \frac{1}{2} \sum_{tt'=1}^s R_{tt'} p_t p_{t'} \right) dp_1 \dots dp_s. \quad (\text{III.68})$$

В данном случае выражение $\exp \left(- \sum_{tt'=1}^s R_{tt'} p_t p_{t'} / 2 \right)$ оказывается не чем иным,

как, фурье-преобразованием от Φ_s . Фурье-образ от случайных переменных $(Y_1, \dots, Y_s)$ известен в теории вероятностей как характеристическая функция. Рассмотрение характеристических функций будет продолжено в следующем разделе.

Для дальнейшего удобно ввести следующие векторные обозначения: если $R_{tt'}$ — матричный элемент оператора $\mathbf{R}$, то

$$(\mathbf{R})_{tt'} = R_{tt'}; \quad (\text{III.69})$$

если y_t и p_t — компоненты векторов $\mathbf{y}$ и $\mathbf{p}$ соответственно, то

$$(\mathbf{y})_t = y_t \quad (\mathbf{p})_t = p_t. \quad (\text{III.70})$$

Запишем в этих обозначениях тождество для скалярного произведения

$$\frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{p} - i \mathbf{y} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\mathbf{p} - i \mathbf{y} \cdot \mathbf{R}^{-1}) \cdot \mathbf{R} \cdot (\mathbf{p} - i \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{y}) + \frac{1}{2} \mathbf{y} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{y} \quad (\text{III.71})$$

и возьмем в качестве новых переменных интегрирования величины

$$\mathbf{p}' \equiv \mathbf{p} - i \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{p} - i \mathbf{y} \cdot \mathbf{R}^{-1} \quad (\text{III.72})$$

(последнее равенство следует из симметрии $\mathbf{R}$). Тогда получим

$$\Phi_s(y_1, \dots, y_s) = A \exp \left(- \frac{1}{2} \mathbf{y} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{y} \right), \quad (\text{III.73})$$

где константа A определяется выражением

$$A = \frac{1}{(2\pi)^s} \int \exp \left(- \frac{1}{2} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{p}' \right) dp'_1 \dots dp'_s, \quad (\text{III.74})$$

а $(\mathbf{R}^{-1})_{kl} = \mathcal{R}_{kl} / |\mathbf{R}|$, что следует из известных свойств матриц.

Мы докажем нашу лемму, если сумеем показать, что

$$A = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^s |\mathbf{R}|}}. \quad (\text{III.75})$$

Чтобы установить это свойство, необходимо провести небольшие явные вычисления. Используем тот факт, что всегда существует вещественное ортогональное преобразование $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{T}^+ \cdot \mathbf{T} = \mathbf{U} \quad |\mathbf{T}| = 1 \quad (\text{III.76})$$

($\mathbf{U}$ — единичная матрица, крестиком обозначена операция транспонирования), которое диагонализует симметричную матрицу $\mathbf{R}$:

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}^+ = \mathbf{R}^*, \quad (\text{III.77})$$

где матрица $\mathbf{R}'$ диагональна

$$(\mathbf{R}')_{kl} = R'_{kk} \delta_{k,l}. \quad (\text{III.78})$$

Тогда можно записать

$$\mathbf{p}' \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{p}' = (\mathbf{p}' \cdot \mathbf{T}^+) \cdot (\mathbf{T} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}^+) \cdot (\mathbf{T} \cdot \mathbf{p}') = \mathbf{p}'' \cdot \mathbf{R}' \cdot \mathbf{p}''. \quad (\text{III.79})$$

Здесь $\mathbf{p}'' = \mathbf{T} \cdot \mathbf{p}'$. Используем в (III.74) новые переменные p''_k , отметив, что якобиан ортогонального преобразования равен единице. Таким образом,

$$A = \frac{1}{(2\pi)^s} \int \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{t=1}^s R'_{tt} p_t''^2 \right) dp_1'' \dots dp_s'' = \left[(2\pi)^s \prod_{t=1}^s R'_{tt} \right]^{-1/2}. \quad (\text{III.80})$$

Кроме того, из (III.76) и известных свойств детерминантов имеем

$$|\mathbf{R}| = |\mathbf{T}| |\mathbf{R}| |\mathbf{T}^+| = |\mathbf{T} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}^+| = |\mathbf{R}'| = \prod_{t=1}^s R'_{tt}. \quad (\text{III.81})$$

Из (III.80) и (III.81) следует (III.75).

Допустив, что сумма по k сходится, мы можем сразу проверить, что гауссов процесс $\mathbf{Y}(t)$, определенный выражением (III.50), удовлетворяет всем условиям леммы. Поэтому $\Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n)$ является n -мерной гауссовой плотностью, ранее определенной ковариацией (III.61), которая в данном случае является непрерывным пределом (III.65). В частности легко написать явный вид Φ_2 ; имеем

$$\begin{aligned} \Phi_2(y_1, t_1; y_2, 0) &= \frac{1}{(2\pi \langle y^2 \rangle [1 - \Gamma^2(t)])^{1/2}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{-1}{2 \langle y^2 \rangle [1 - \Gamma^2(t)]} [y_1^2 + y_2^2 - 2\Gamma(t) y_1 y_2] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{III.82})$$

где

$$\langle y^2 \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \mathcal{P}(\omega) d\omega \quad (\text{III.83})$$

[см. (III.23), (III.36)], а $\Gamma(t)$ — нормированная ковариация [см. (III.25)].

3.3. Гауссов марковский процесс. Теорема Дуба

В разд. I отмечалось, что уравнение Фоккера—Планка определяет марковский гауссов процесс (вообще говоря, нестационарный). Зададим теперь обратный вопрос (по крайней мере для стационарных процессов): что выделяет среди всех гауссовых процессов гауссовы марковские процессы? Ответ на этот вопрос дается замечательной *теоремой Дуба*:

Стационарный гауссов процесс будет марковским только тогда, когда его нормированная корреляционная функция имеет вид

$$\Gamma(t) = \exp(-c|t|), \quad (\text{III.84})$$

где c — произвольная положительная постоянная.

Несмотря на то что доказательство является довольно формальным, мы не можем удержаться от соблазна представить здесь это элегантное достижение математики. Начнем с условной вероятности, связанной с (III.82) и соответствующим одномерным распределением $\Phi_1(y, t) = (\sqrt{2\pi \langle y^2 \rangle})^{-1} \exp(-y^2/2 \langle y^2 \rangle)$.

Для простоты положим $\langle y^2 \rangle = 1$. Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) &= \frac{\Phi_2(y_1, t_1; y_2, t_2)}{\Phi_1(y_2, t_2)} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(1 - \Gamma_{12}^2)}} \exp \left[-\frac{(y_1 - \Gamma_{12}y_2)^2}{2(1 - \Gamma_{12}^2)} \right], \end{aligned} \quad (\text{III.85})$$

где $\Gamma_{ij} = \Gamma(t_i - t_j)$.

Если процесс марковский, то [см. (I.67)]

$$\begin{aligned} \Phi_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) &= \Phi_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \times \\ &\times \Phi_{1|1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) \Phi_1(y_3, t_3) \quad (t_1 > t_2 > t_3). \end{aligned} \quad (\text{III.86})$$

С помощью (III.85) уравнение (III.86) можно записать в виде некоторого гауссова распределения

$$\begin{aligned} \Phi_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) &= \frac{1}{[(2\pi)^3 (1 - \Gamma_{12}^2) (1 - \Gamma_{23}^2)]^{1/2}} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{(y_1 - \Gamma_{12}y_2)^2}{(1 - \Gamma_{12}^2)} + \frac{(y_2 - \Gamma_{23}y_3)^2}{(1 - \Gamma_{23}^2)} + y_3^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{III.87})$$

С другой стороны, для произвольного гауссова распределения, записанного в виде

$$\frac{1}{\sqrt{(2\pi)^s |\mathbf{R}|}} \exp \left(-\frac{1}{2} \mathbf{y} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{y} \right), \quad (\text{III.88})$$

можно доказать, что R_{ij} является матрицей ковариаций $y_1 \dots y_s$ [см. (I.28)]. Подробное доказательство этого утверждения дано в следующем разделе [см. (III.101)]. Таким образом, имеем

$$\Gamma(t_1 - t_3) = \langle y(t_1) y(t_3) \rangle = R_{13}, \quad (\text{III.89})$$

а из (III.87), (III.88) видно, что матрица $\mathbf{R}$ является обратной к

$$\mathbf{R}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{(1 - \Gamma_{12}^2)} & \frac{-\Gamma_{12}}{(1 - \Gamma_{12}^2)} & 0 \\ -\frac{\Gamma_{12}}{(1 - \Gamma_{12}^2)} & \frac{\Gamma_{12}^2}{(1 - \Gamma_{12}^2)} + \frac{1}{(1 - \Gamma_{23}^2)} & \frac{-\Gamma_{23}}{(1 - \Gamma_{23}^2)} \\ 0 & \frac{-\Gamma_{23}}{(1 - \Gamma_{23}^2)} & 1 + \frac{\Gamma_{23}^2}{(1 - \Gamma_{23}^2)} \end{bmatrix}. \quad (\text{III.90})$$

Прямым вычислением получим

$$R_{13} = \Gamma_{12} \Gamma_{23} \quad (\text{III.91})$$

или

$$\Gamma(t_1 - t_3) = \Gamma(t_1 - t_2) \Gamma(t_2 - t_3) \quad (t_1 > t_2 > t_3). \quad (\text{III.92})$$

Известно, что решением этого функционального уравнения является экспонента [в качестве аналогичного примера см. (II.33)], и мы имеем

$$\Gamma(t) = \exp(-c |t|). \quad (\text{III.93})$$

Условие $c \geq 0$ вытекает из определения (III.26), а зависимость от модуля $|t|$ — из симметрии $\Gamma(t) = \Gamma(-t)$.

4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

4.1. Нестационарные гауссовы процессы

До сих пор мы ограничивались стационарной ситуацией, однако нестационарные гауссовы процессы, которые могут быть столь же хорошо определены, представляют определенный интерес для достижения лучшего понимания уравнения Ланжевена [см. разд. 4.2]. Взяв для простоты одномерный процесс $Y(t)$ с нулевым математическим ожиданием — в противном случае мы просто заменим $Y(t)$ на $(Y(t) - \langle y(t) \rangle)$, — будем говорить, что этот процесс является гауссовым, если его точечное распределение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) &= \left[\frac{1}{(2\pi)^n |R|} \right]^{1/2} \times \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n y_k (R^{-1})_{kl} y_l \right], \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (\text{III.94})$$

где R^{-1} — матрица, обратная матрице R с элементами

$$R_{kl} = R(t_k, t_l), \quad (\text{III.95})$$

зависящими только от моментов времени t_k и t_l . Эти матричные элементы (которые без потери общности всегда можно считать симметричными) являются вполне произвольными и должны только удовлетворять условию положительности

$$\sum_{k,l=1}^n y_k R_{kl} y_l \geq 0 \quad (y_1 \dots y_n \text{ — произвольные}), \quad (\text{III.96})$$

которое обеспечивает обращение (III.94) в нуль на бесконечности.

Прежде всего мы должны убедиться, что (III.94) действительно определяет распределение вероятности. Это так, если удовлетворяются свойства 1—4 разд. 4 гл. I. Справедливость первого и вто-

рого свойств очевидна, а четвертое следует из эквивалентности представлений (III.74) и (III.75). Свойство 3, а именно:

$$\int \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}; y_n, t_n) dy_n = \Phi_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (\text{III.97})$$

и некоторые другие свойства гауссовых процессов легко устанавливаются, когда рассматривается так называемая *характеристическая функция* точечного распределения Φ_n , которую мы обозначаем через χ_n . Она определяется как фурье-преобразование от Φ_n

$$\begin{aligned} \chi_n(p_1, t_1; \dots; p_n, t_n) &= \\ &= \int \exp\left(-i \sum_{k=1}^n y_k p_k\right) \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) dy_1 \dots dy_n \end{aligned} \quad (\text{III.98})$$

и такова, что

$$\begin{aligned} \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) &= \frac{1}{(2\pi)^n} \times \\ &\times \int \exp\left(i \sum_{k=1}^n y_k p_k\right) \chi_n(p_1, t_1; \dots; p_n, t_n) dp_1 \dots dp_n. \end{aligned} \quad (\text{III.99})$$

Вычисления, с помощью которых получены формулы (III.64)—(III.68), могут быть непосредственно использованы для получения χ_n . Результат имеет простой вид

$$\chi_n(p_1, t_1; \dots; p_n, t_n) = \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{k, l=1}^n p_k R_{kl} p_l\right). \quad (\text{III.100})$$

Из вышеизложенного следуют три важных свойства:

1. *Корреляционная функция процесса $Y(t)$ является функцией $R(t_k, t_l)$:*

$$\langle y(t_k) y(t_l) \rangle = R(t_k, t_l). \quad (\text{III.101})$$

Действительно, из (III.98) легко видеть, что

$$\langle y(t_k) y(t_l) \rangle = - \left[\frac{\partial}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial p_l} \chi_n(p_1, t_1; \dots; p_n, t_n) \right]_{p_1=\dots=p_n=0}. \quad (\text{III.102})$$

Отсюда, принимая во внимание (III.95) и (III.100), приходим к (III.101). Кстати, мы можем теперь понять, почему выражение (III.94) было достаточно строго определено через обратную матрицу R^{-1} . Эта инверсия несколько усложняет зависимость функции от времен $t_1, \dots, t_n$; напротив, прямая матрица R имеет простой физический смысл и естественным образом выражается через характеристическую функцию χ_n .

2. Корреляционная функция порядка $n > 2$ равна нулю для нечетных n и является произведением парных корреляций для четных n . В общем виде доказательство довольно сложно, и мы ограничимся случаем $n = 4$. Из (III.98) найдем

$$\begin{aligned} \langle y(t_k) y(t_l) y(t_r) y(t_s) \rangle &= \left[\frac{\partial^4}{\partial p_k \partial p_l \partial p_r \partial p_s} \chi_n \right]_{p_1=\dots=p_n=0} = \\ &= \left[\frac{\partial^3}{\partial p_k \partial p_l \partial p_r} \left(\sum_u R(t_s, t_u) p_u \chi_n \right) \right]_{p_1=\dots=p_n=0} = \\ &= \left[\frac{\partial^2}{\partial p_k \partial p_l} R(t_s, t_r) \chi_n + \frac{\partial^2}{\partial p_k \partial p_l} \sum_u R(t_s, t_u) \times \right. \\ &\quad \left. \times p_u \sum_v R(t_r, t_v) p_v \chi_n \right]_{p_1=\dots=p_n=0}. \end{aligned} \quad (\text{III.103})$$

В первом слагаемом мы снова дифференцируем χ_n по p_k и p_l ; во втором слагаемом эти две производные действуют только на множители p_u и p_v перед χ_n , иначе мы получили бы нуль, когда $p_1 = \dots = p_n = 0$.

Тогда

$$\begin{aligned} \langle y(t_k) y(t_l) y(t_r) y(t_s) \rangle &= R(t_k, t_l) R(t_r, t_s) + \\ &+ R(t_k, t_r) R(t_l, t_s) + R(t_k, t_s) R(t_l, t_r) = \\ &= \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{парам } (ij)}} \Pi \langle y(t_i) y(t_j) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.104})$$

Это, конечно, не что иное, как обобщение (III.59) на случай нестационарного процесса.

3. Уравнение (III.97) удовлетворяется. Действительно, определим функцию Φ'_{n-1} как

$$\Phi'_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) = \int \Phi_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) dy_n. \quad (\text{III.105})$$

С помощью (III.99) и (III.100) и представления (III.66) для δ -функции Дирака мы сразу получим требуемый результат:

$$\begin{aligned} \Phi'_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{n-1}} \int \exp \left(-i \sum_{k=1}^{n-1} y_k p_k \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{n-1} p_k R_{kl} p_l \right) dp_1 \dots dp_{n-1} = \\ &= \Phi_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}). \end{aligned} \quad (\text{III.106})$$

4.2. Еще раз об уравнении Ланжевена

Рассмотрим снова уравнение Ланжевена (II.3), которое для простоты взято здесь одномерным

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\zeta\mathfrak{B}}{M}v + \frac{\mathfrak{f}(t, \epsilon)}{M} \quad (t > 0). \quad (\text{III.107})$$

Его решением является выражение

$$v(t, \epsilon) = \exp\left(-\frac{\zeta\mathfrak{B}t}{M}\right) \left[v_0(\epsilon) + \frac{1}{M} \int_0^t \exp\left(\frac{\zeta\mathfrak{B}t'}{M}\right) \mathfrak{f}(t', \epsilon) dt' \right], \quad (\text{III.108})$$

зависящее, разумеется, от скорости v_0 $\mathfrak{B}$ -частицы в момент времени $t = 0$. Скорость сама может быть случайной переменной, как это видно из решения.

Здесь мы подробно рассмотрим свойства стохастической силы $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ и обоснуем различные допущения, сделанные при выводе уравнения Фоккера—Планка в разд. 2 гл. II. Кроме того, еще раз выведем более простым путем выражение (III.17) для фундаментального решения этого уравнения. *Сделаем следующие допущения.*

1. Функция $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ имеет нулевое среднее

$$\langle f(t) \rangle = 0. \quad (\text{III.109})$$

2. Для $t > 0$ функция $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ не коррелирует с v_0 ; в частности,

$$\langle \mathfrak{f}(t) v_0 \rangle = 0. \quad (\text{III.110})$$

3. Функция $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ описывает стационарный гауссов процесс со спектром, не зависящим от ω (*белый шум*) и равным

$$\mathcal{P}(\omega) = 2k\mathfrak{B}T\zeta\mathfrak{B}. \quad (\text{III.111})$$

Рассмотрим эти допущения.

Условие 1 обсуждалось в гл. II, разд. 1. Оно появляется потому, что весь систематический эффект воздействия среды на $\mathfrak{B}$ -частицу обусловлен силой трения $(-\zeta\mathfrak{B}v)$. Отметим, что при фиксированной начальной скорости v_0 одного этого условия достаточно для получения из решения уравнения Ланжевена хорошо известного результата [см. (III.18), (III.20)]

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = v_0 \exp\left(\frac{-\zeta\mathfrak{B}t}{M}\right) \quad (t > 0). \quad (\text{III.112})$$

Для этого нам необходимо взять математическое ожидание от выражения (III.108).

Согласно условию (2), сила, действующая на $\mathfrak{B}$ -частицу со стороны среды, не зависит от начальной скорости частицы. Это

хотя и разумно, но сулит неприятность в будущем, так как начальный момент времени $t = 0$ таким образом выделен и играет особую роль.

Условие 3 оказывается в действительности очень сильным. Из (III.59) и (III.35) мы знаем, что оно эквивалентно двум следующим утверждениям:

$$\langle \mathbf{f}(t_1) \dots \mathbf{f}(t_n) \rangle = \begin{cases} 0, & n \text{ нечетные,} \\ \sum_{\text{по всем парам } (ij)} \prod \langle \mathbf{f}(t_i) \mathbf{f}(t_j) \rangle, & n \text{ четные,} \end{cases} \quad (\text{III.113})$$

$$\langle \mathbf{f}(t_1) \mathbf{f}(t_2) \rangle = 2\zeta_{\mathfrak{B}} k_B T \delta(t_1 - t_2), \quad (\text{III.114})$$

Чтобы лучше понять эти утверждения, заметим прежде всего, что выражения (III.113) и (III.114) устанавливают независимость

$$\mathbf{f}(t_1, \epsilon), \dots, \mathbf{f}(t_n, \epsilon) \text{ при } t_1 \neq \dots \neq t_n.$$

Процессы такого типа известны как *дифференциальные процессы* (можно, разумеется, представить себе дифференциальные процессы, не являющиеся гауссовыми). Допущение, что процесс $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ является дифференциальным, весьма привлекательно, так как гарантирует независимо от его гауссовой природы наличие двух важных свойств.

1. Исключение привилегированной роли момента $t = 0$, явно введенного в (III.110). Теперь $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ не зависит от $v(t_0)$ для $t > t_0$, где момент t_0 произволен. Например,

$$\langle \mathbf{f}(t) v(t_0) \rangle = 0 \quad (t > t_0). \quad (\text{III.115})$$

Это легко увидеть, используя (III.108) для $t = t_0$, умножая это выражение на $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ и взяв среднее. Дифференциальный характер процесса обеспечивает равенство нулю среднего:

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}(t') \rangle = 0 \quad (t > t_0 > t'), \quad (\text{III.116})$$

что с учетом (III.110) приводит к (III.115).

2. Теперь мы можем доказать, что случайная величина, или случайный процесс $v(t, \epsilon)$, является марковским процессом. Действительно, из (III.108) имеем для любого момента $t_0 < t$ уравнение

$$v(t, \epsilon) = \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t}{M}\right) \left[\exp\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t_0}{M}\right) v(t_0, \epsilon) + \frac{1}{M} \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t'}{M}\right) \mathbf{f}(t', \epsilon) dt' \right], \quad (\text{III.117})$$

а из (III.115) мы знаем, что $\mathbf{f}(t', \epsilon)$ ($t > t' > t_0$) не зависит от $v(t_1, \epsilon)$ для $t_1 < t_0$. Таким образом, $v(t, \epsilon)$ зависит только

от $v(t_0\epsilon)$, а не от любого $v(t_1\epsilon)(t_1 < t_0)$. Это является точным определением марковского процесса.

Спросим теперь, должен ли дифференциальный процесс быть точно гауссовым вида (III.114)? Ответ можно получить из следующей замечательной теоремы, также принадлежащей Дубу (см. [88]).

Только дифференциальный процесс $\mathbf{f}(t, \epsilon)$, являющийся гауссовым процессом с ковариацией (III.114), обеспечивает стационарное решение уравнения Ланжевена в виде распределения Максвелла — Больцмана

$$\varphi_1(v) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-Mv^2}{2k_B T} \right). \quad (\text{III.118})$$

Справедливость этой теоремы обеспечивается нашими предыдущими результатами. Действительно, мы вывели уравнение Фоккера — Планка в гл. II, полагая, что в пределе больших времен решение $\varphi_1(v_1, t \rightarrow \infty)$ дается распределением Максвелла — Больцмана [см. (II.31), (II.43)], а в разд. 1 настоящей главы показали, исходя из уравнения Фоккера — Планка, что скорости $v(t_1, \epsilon)$ являются гауссовым процессом. Записывая уравнение Ланжевена в виде

$$\frac{\mathbf{f}(t, \epsilon)}{M} = \frac{\zeta \mathfrak{B}}{M} v(t, \epsilon) + \frac{dv(t, \epsilon)}{dt}, \quad (\text{III.119})$$

закключаем, что сила Ланжевена соответствует сумме гауссовых процессов и, согласно лемме из разд. 3.2, сама является гауссовой.

Иначе говоря, эта теорема показывает, что предположения, сделанные относительно силы $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ в гл. II, некорректны. Высшие моменты $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ становятся отличными от нуля, но должны удовлетворять (III.113). Впрочем, эта незначительная некорректность является несущественной, так как свойства (II.27) использовались только для того, чтобы показать, что

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta v^n \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} = 0, \quad (\text{III.120})$$

и это свойство остается справедливым, если $\mathbf{f}(t, \epsilon)$ — гауссов дифференциальный процесс.

Продолжая рассмотрение некоторых деталей случайной силы в уравнении Ланжевена, покажем теперь, что прямое решение этого уравнения приведет к результату, полученному в разд. 1 из уравнения Фоккера — Планка. Тем самым можно проиллюстрировать различие между нестационарным и стационарным процессами.

Во-первых, предположим, что скорость v_0 в (III.68) фиксирована. Тогда имеем

$$\begin{aligned} & \left[v(t, \epsilon) - \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t}{M}\right) v_0 \right] = \\ & = \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t}{M}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t'}{M}\right) \mathfrak{f}(t', \epsilon) dt'. \end{aligned} \quad (\text{III.121})$$

Правая часть этого уравнения является взвешенной суммой гауссовых переменных. Таким образом, левая часть также представляет собой гауссов процесс. Этот процесс полностью определяется своим математическим ожиданием и корреляционной функцией, которые легко вычислить с помощью (III.109), (III.110), (III.114). Найдем

$$\left\langle v(t) - v_0 \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t}{M}\right) \right\rangle_{v_0} = 0 \quad (\text{III.122})$$

и

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[v(t) - v_0 \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t}{M}\right) \right] \left[v(t') - v_0 \exp\left(-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} t'}{M}\right) \right] \right\rangle_{v_0} = \\ & = \frac{1}{M^2} \exp\left[-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}(t+t')}{M}\right] \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt'_1 \exp\left[\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}(t_1+t'_1)}{M}\right] \langle \mathfrak{f}(t_1) \mathfrak{f}(t'_1) \rangle dt'_1 = \\ & = \frac{1}{M^2} \exp\left[-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}(t+t')}{M}\right] \int_0^{t'} \exp\left(\frac{2\zeta_{\mathfrak{B}} t_1}{M}\right) 2\zeta_{\mathfrak{B}} k_B T dt_1 = \\ & = \frac{k_B T}{M} \exp\left[-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}(t+t')}{M}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{2\zeta_{\mathfrak{B}} t'}{M}\right) \right] \quad (t > t'). \end{aligned} \quad (\text{III.123})$$

Индекс v_0 у скобок в левой части этих уравнений указывает на то, что средние берутся при фиксированной начальной скорости.

С помощью (III.94), положив $n = 1$, мы можем вычислить также плотность вероятности для переменной $[v(t) - \exp(-\zeta_{\mathfrak{B}} t/M) v_0]$, которая, разумеется, есть не что иное, как условная плотность вероятности $\varphi_{111}(v, t | v_0, 0)$. Тогда мы снова получим (III.17).

Однако можно принять другую точку зрения и рассматривать v_0 как случайную переменную независимо от случайной силы $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ для $t > 0$. Если мы хотим, чтобы процесс был стационарным, условие $\varphi_1(v(t)) = \varphi_1(v_0)$ вынуждает нас принять плотность вероятности для $\varphi_1(v)$ в виде (III.118). Действительно, мы получим распределение такого вида при $t \rightarrow \infty$. Уравнение

(III.108) выражает, таким образом, $v(t, \epsilon)$ в виде суммы гауссовых переменных, из чего следует, что оно само гауссово. Кроме того, процесс является стационарным с нулевым средним, что легко увидеть из усреднения (III.122), (III.123) по v_0 , которое дает

$$\langle v(t) \rangle = \int \langle v(t) \rangle_{v_0} \varphi_1(v_0) dv_0 = 0 \quad (\text{III.124})$$

и

$$\begin{aligned} R(t, t') = \langle v(t) v(t') \rangle &= \exp \left[\frac{-\zeta_{\mathfrak{B}}(t+t')}{M} \right] \int v_0^2 \varphi_1(v_0) dv_0 + \\ &+ \frac{k_B T}{M} \exp \left[\frac{-\zeta_{\mathfrak{B}}(t-t')}{M} \right] \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2\zeta_{\mathfrak{B}} t'}{M} \right] \right\} \int \varphi_1(v_0) dv_0 = \\ &= \frac{k_B T}{M} \exp \left[-\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}(t-t')}{M} \right] \equiv R(t-t') \quad (t > t'). \quad (\text{III.125}) \end{aligned}$$

Согласно теореме Дуба, мы вновь приходим к экспоненциальному убыванию ковариации [см. (III.184)].

Б

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

IV

Нелинейное уравнение Больцмана

1. ВВЕДЕНИЕ

Рассмотренное в предыдущих главах стохастическое описание нельзя признать полностью удовлетворительным, так как неравновесная статистическая механика призвана установить связь между уравнениями Ньютона (I.1), описывающими движение отдельных молекул, и временной эволюцией макроскопических характеристик системы. В самом деле, мы просто сослались на «сложность» детерминированного движения молекул (в некотором нечетко сформулированном смысле), чтобы заменить его описание вероятностным подходом, в котором не учитываются параметры, характеризующие молекулярные свойства системы (например, закон взаимодействия).

Удовлетворительная теория неравновесных явлений не должна исходить из этой упрощенной точки зрения; она должна объяснять, как наблюдаемая необратимость макроскопических систем вытекает из микроскопической динамики. Осуществление такой программы оказывается довольно трудной задачей даже в простейшем случае разреженного газа; эти вопросы будут рассматриваться в ч. В. Тем не менее возможность выполнения этой программы в значительной мере демонстрируется в кинетической теории разреженных газов, разработанной Больцманом немногим более ста лет назад.

Теория Больцмана занимает уровень, являющийся до некоторой степени промежуточным между чисто стохастическим описанием, рассмотренным в предыдущих главах, и полностью микроскопическим подходом: она рассматривает простейшие аспекты динамической задачи (т. е. задачу двух тел) и исключает ее наиболее тонкие особенности (например, случайность молекулярного движения) посредством введения немеханических вероятностных предположений. Эти предположения формулируются относительно функции распределения, описывающей статистические характеристики газа, а не индивидуальное движение каждой молекулы.

Против теории Больцмана выдвигались многочисленные критические возражения; однако успешные расчеты, проведенные с помощью этой теории, оставляют мало сомнений относительно применимости уравнения Больцмана к описанию статистического поведения разреженных газов. Это уравнение остается до настоящего времени ключом к нашему пониманию динамики многочастичных систем даже в более сложных задачах, чем задачи, относящиеся к разреженному газу. Следовательно, несмотря на довольно ограниченный диапазон применимости, уравнение Больцмана заслуживает тщательного и подробного исследования, которое представлено в этой и следующей главах.

В разд. 2 вводится больцмановское определение одночастичной функции распределения; несмотря на эквивалентное определение (II.46), приведенное в гл. II, это определение интересно тем, что оно явно указывает на необходимость статистического описания системы N тел. В разд. 3 дается краткое изложение задачи двух тел в классической механике и специально рассматривается теория рассеяния; эти понятия используются в разд. 4 при выводе уравнения Больцмана, которое описывает эволюцию во времени одночастичной функции распределения в разреженном газе.

Основные общие свойства этого нелинейного интегро-дифференциального уравнения исследуются в разд. 5 и используются в разд. 6 при выводе уравнений сохранения для плотности числа частиц, плотности импульса и плотности энергии. В разд. 6 также обсуждается связь уравнений сохранения с известными уравнениями гидродинамики. В разд. 7 показано, что в общем случае для вычисления коэффициентов переноса, входящих в уравнения гидродинамики, требуется найти решение уравнения Больцмана. Это довольно трудная математическая задача даже в простейшем, но довольно важном случае, когда макроскопические характеристики системы медленно изменяются в пространстве. Разработанные Гильбертом и Чепменом — Энскогом методы решения уравнения Больцмана являются чрезвычайно сложными. Наше изложение ограничивается весьма схематическим описанием этих методов, так как большинство экспериментов, представляющих интерес для специалистов по статистической физике, относится к систе-

мам, которые лишь немного возмущены относительно равновесного состояния. В этих случаях можно использовать линеаризованную форму уравнения Больцмана, математическая теория которого значительно проще; исследованию этого уравнения посвящена гл. V.

2. ОДНОЧАСТИЧНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Как подчеркивалось в начале гл. 1, макроскопические наблюдаемые (например, плотность, давление, средняя скорость, температура) зависят от статистических характеристик системы, а не от деталей движения отдельных молекул.

Позднее будет показано, что для вычисления этих характеристик в разреженном газе необходимо знать только *одночастичную функцию распределения* $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$, которая согласно Больцману определяется таким образом, что выражение

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{IV.1})$$

характеризует число молекул, находящихся в момент времени t внутри элемента объема $d\mathbf{r}$ около точки $\mathbf{r}$ и имеющих скорости внутри элемента $d\mathbf{v}$ около точки $\mathbf{v}$. Это простое определение заслуживает некоторых разъяснений, так как не следует понимать его слишком буквально: вследствие межмолекулярного отталкивания на небольших расстояниях внутри математически инфинитезимального элемента объема $d\mathbf{r}$ может находиться (или вообще отсутствовать) центр всего лишь одной молекулы, и следует полагать, что с течением времени это число будет изменяться очень быстро; более того, оно зависит от формы элемента объема. Вместо этого необходимо рассмотреть «физический» элемент $\Delta\mathbf{r} \Delta\mathbf{v}$, который является «инфинитезимальным с макроскопической точки зрения» и «бесконечно большим с микроскопической точки зрения», т. е. достаточно малым, чтобы внутри него все макроскопические характеристики изменялись незначительно, но достаточно большим, чтобы в нем содержалось большое число частиц.

Даже в этом случае число молекул внутри физического элемента остается «странным объектом»: будучи большим, оно тем не менее изменяется разрывно со временем всякий раз, когда молекула входит в этот элемент или выходит из него; оно по-прежнему зависит от формы элемента. Тем не менее мы интуитивно ожидаем, что относительная флуктуация этого числа остается малой на интервале времени Δt , малом по сравнению с макроскопическим масштабом, но тем не менее большим по сравнению со средним временем, проводимым каждой молекулой внутри рассматриваемого элемента. Тогда одночастичная функция распределения f_1 должна более правильно определяться таким обра-

зом, чтобы выражение $f_1 \Delta r \Delta v$ характеризовало *наиболее вероятное число* молекул в физическом элементе $\Delta r \Delta v$ в течение такого интервала времени Δt . Теперь достаточно уверенно можно полагать, что эта *статистически определяемая функция распределения* f_1 не зависит от формы элемента и является достаточно регулярной, чтобы допустить обычные аналитические действия и, в частности, дифференцирование и интегрирование по r , v и t .

Чтобы проиллюстрировать это определение, рассмотрим газ при нормальных температуре и давлении ($T = 273$ К, $p = 1$ атм); его плотность равна $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Очевидно, что объем куба с ребром $\Delta r \approx 10^{-3}$ см меньше, чем какие-либо объемы, исследуемые в эксперименте, однако в нем содержится приблизительно $3 \cdot 10^{10}$ молекул, и если даже рассматривать лишь те молекулы, скорости которых содержатся внутри элемента Δv около точки v , где Δv составляет, например, 10^{-5} от средней скорости ($\Delta v / \langle v \rangle \approx \Delta v / \sqrt{k_B T / m} \approx 10^{-5}$), то получаемое число $f_1 \Delta r \Delta v \approx 3 \cdot 10^5$ все еще остается очень большим. Более того, вследствие своего свободного движения эти молекулы пересекают рассматриваемый объем за время $\Delta t \approx 10^{-7}$ с, которое намного меньше, чем длительность любого наблюдения. Можно ожидать, что флуктуации числа молекул будут полностью исключаться при усреднении по такому промежутку времени; таким образом, концепция наиболее вероятной функции распределения f_1 является обоснованной ¹⁾.

Во многих экспериментальных ситуациях отсутствует возможность непосредственного измерения одночастичной функции распределения; можно контролировать лишь макроскопические величины, определяемые как *средние значения*, вычисленные по этой функции распределения. Например, *локальная плотность* $n(r; t)$, определяемая таким образом, что выражение $n(r; t) \Delta r$ является числом частиц в элементе Δr , дается соотношением

$$n(r; t) = \int f_1(r, v; t) dv. \quad (\text{IV.2})$$

Полное число частиц N в системе таково, что

$$\int dr n(r; t) = \int f_1(r, v; t) dr dv = N. \quad (\text{IV.3})$$

¹⁾ Очевидно, что при микроскопическом зондировании (например, с помощью фотонов или нейтронов) можно исследовать свойства системы на расстояниях много меньших, чем 10^{-3} см, и при характерных временах много меньших, чем 10^{-7} с. Однако, как подробно описывается в ч. Г, в действительности измеряется среднее значение величины по большому числу таких «микроскопических отсчетов», и, следовательно, предлагаемая концепция функции распределения остается обоснованной (см. также формулировку теории ансамблей в гл. VII).

Аналогично, локальная скорость $u(r; t)$ определяется соотношением

$$u(r; t) = \frac{1}{n(r; t)} \int v f_1(r, v; t) dv. \quad (IV.4)$$

Ниже будет показано, что в разреженном газе любая локальная макроскопическая величина $\langle A \rangle_{r; t}$ определяется в общем случае как среднее значение

$$\langle A \rangle_{r; t} = \frac{\int A(v) f_1(r, v; t) dv}{n(r; t)} \quad (IV.5)$$

некоторой соответствующим образом выбранной функции $A(v)$.

Несмотря на то что в большей части измерений определяются лишь такие средние величины, одночастичная функция распределения остается центральным объектом теории. С ее помощью, очевидно, достигается единообразное описание различных макроскопических величин, и ее эволюция во времени может быть представлена в замкнутой форме, что невозможно для средних значений.

Эволюция во времени функции f_1 описывается уравнением Больцмана. Чтобы вывести это уравнение, введем шестимерное фазовое μ -пространство, в котором каждая молекула изображается точкой $x = (r; v)$. Рассмотрим сначала фиктивный случай эволюции невзаимодействующих молекул: тогда точка x имеет «скорость» $\dot{x} = (\dot{r} = v, \dot{v} = F/m)$, где F — внешняя сила. Соответствующее уравнение для f_1 имеет вид уравнения неразрывности в μ -пространстве: скорость изменения числа частиц, находящихся внутри объема ω в μ -пространстве, определяется интегралом от потока J_μ молекул через поверхность S , ограничивающую объем ω ,

$$\partial_t \int_\omega f_1(r, v; t) dx = - \int_S dS \cdot J_\mu, \quad (IV.6)$$

или по теореме Грина

$$\partial_t \int_\omega f_1 dx = - \int_\omega \nabla_\mu \cdot J_\mu dx, \quad (IV.7)$$

где поток J_μ дается выражением

$$J_\mu = \dot{x} f_1, \quad (IV.8)$$

и дивергенция в шестимерном пространстве определяется в виде

$$\nabla_\mu = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial v} \right). \quad (IV.9)$$

В предельном случае малого объема ω из уравнения (IV.7) следует, что

$$\partial_t f_1 + \nabla_\mu \cdot \mathbf{J}_\mu = 0, \quad (\text{IV.10})$$

или

$$\partial_t f_1 = (\partial_t f_1)_{\text{поток}} \equiv -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}}. \quad (\text{IV.11})$$

Очевидно, что в действительности молекулы взаимодействуют друг с другом и уравнение (IV.11) необходимо заменить уравнением

$$\partial_t f_1 = (\partial_t f_1)_{\text{поток}} + (\partial_t f_1)_{\text{ст}}, \quad (\text{IV.12})$$

в котором второе слагаемое в правой части характеризует влияние взаимодействия молекул — столкновений в случае разреженного газа.

3. ТЕОРИЯ ДВУХЧАСТИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Следует полагать, что межмолекулярные взаимодействия в разреженном газе будут представлять собой столкновения пар. Эти столкновения разделены в пространстве и во времени большими интервалами. Вследствие этого необходимо рассмотреть некоторые аспекты классической теории рассеяния (теории столкновений).

3.1. Механическая задача

Рассмотрим две частицы 1 и 2 одинаковой массы m . Их координаты и скорости обозначим через $\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1$ и $\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2$; частицы взаимодействуют посредством центрального потенциала $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, которому, согласно предположению, соответствует сильное отталкивание на малых расстояниях.

Вследствие галилеевской инвариантности исследование движения этих двух частиц можно свести к двум отдельным одночастичным задачам.

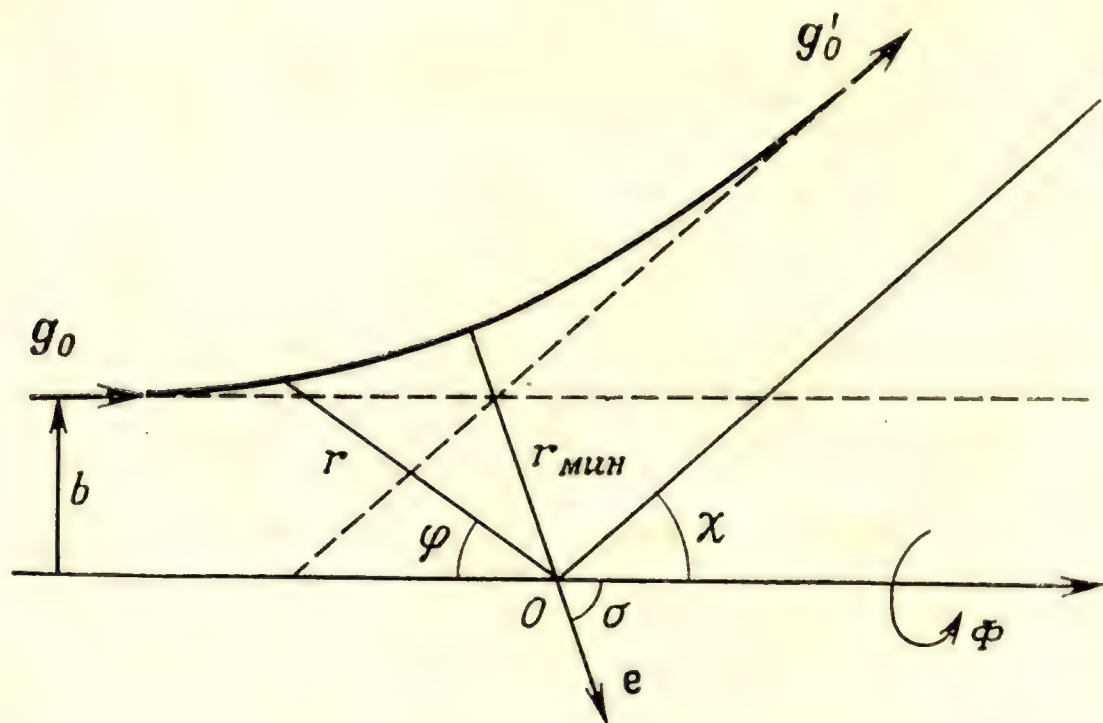
1. Первая (тривиальная) задача описывает прямолинейное равномерное движение центра масс со скоростью

$$\mathbf{V}_G = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2}, \quad (\text{IV.13})$$

которая является интегралом движения.

2. Вторая задача описывает движение фиктивной частицы с приведенной массой

$$\mu = \frac{m}{2}. \quad (\text{IV.14})$$



Фиг. IV.1. Рассеяние частицы в центральном поле.

Эта частица движется вдоль траектории относительного движения

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (\text{IV.15})$$

под действием фиксированного потенциала $V(|\mathbf{r}|)$; ее скорость равна

$$\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (\text{IV.16})$$

Предположим, что в начальный момент времени эта частица движется со скоростью $\mathbf{g}_0$ по направлению к силовому центру, но находится в области пространства, в которой потенциал равен нулю (формально предполагается, что частица находится на бесконечном удалении от центра). Для описания траектории частицы наиболее удобными являются полярные координаты (r, φ, Φ) с полярной осью, параллельной вектору $\mathbf{g}_0$ (фиг. IV.1). Так как силовое поле является центральным, эта траектория лежит в плоскости, проходящей через начало координат, и без потери общности можно положить $\Phi = 0$. Очевидно, что энергия частицы сохраняется ¹⁾

$$E = \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right] + V(r) = \text{const}, \quad (\text{IV.17})$$

так же как и момент импульса l ,

$$l = \mu r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) = \text{const}, \quad (\text{IV.18})$$

¹⁾ Более подробное изложение задачи двух тел можно найти, например, в книге Голдстейна [37] (см. также книги [92, 93]. — Прим. ред.).

поскольку потенциал является центральным. Значения постоянных в соотношениях (IV.17) и (IV.18) легко определяются из начальных условий

$$E = \frac{\mu g_0^2}{2} \quad (\text{IV.19})$$

и

$$l = \mu g_0 b, \quad (\text{IV.20})$$

где b — *прицельный параметр*, определяемый как минимальное расстояние от силового центра до траектории невозмущенного движения.

Из уравнений (IV.17) и (IV.18) получаем

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \pm \left\{ \frac{2}{\mu} \left[E - V(r) - \frac{l^2}{2\mu r^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (\text{IV.21})$$

Уравнение траектории $\varphi = \varphi(r)$ можно записать в дифференциальной форме

$$d\varphi = \frac{l dr}{\mu r^2 (dr/dt)}. \quad (\text{IV.22})$$

Теперь, используя уравнение (IV.21), можно проинтегрировать уравнение (IV.22) от начальной точки ($r = \infty$, $\varphi = 0$) до точки, в которой расстояние между частицами минимально ($r \equiv r_{\text{мин}}$, $\varphi \equiv \theta$). Из уравнения (IV.21) следует, что *расстояние* $r_{\text{мин}}$ является корнем уравнения

$$E - V(r_{\text{мин}}) - \frac{l^2}{2\mu r_{\text{мин}}^2} = 0, \quad (\text{IV.23})$$

которое с помощью соотношений (IV.19) и (IV.20) преобразуется к виду

$$1 - \left(\frac{b}{r_{\text{мин}}}\right)^2 - \frac{2V(r_{\text{мин}})}{\mu g_0^2} = 0. \quad (\text{IV.24})$$

Очевидно, что если частица приближается к центру, то $(dr/dt) < 0$ и, следовательно, в уравнении (IV.21) необходимо выбрать знак минус. Тогда получаем

$$\theta = -l \int_{\infty}^{r_{\text{мин}}} \frac{dr}{\mu r^2 \left\{ \frac{2}{\mu} \left[E - V(r) - \frac{l^2}{2\mu r^2} \right] \right\}^{1/2}}, \quad (\text{IV.25a})$$

или, используя (IV.19) и (IV.20),

$$\theta = b \int_{|r_{\text{мин}}|}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \left[1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{2V(r)}{\mu g_0^2} \right]^{1/2}}. \quad (\text{IV.25б})$$

Вследствие симметрии полярный угол, соответствующий концу траектории, равен просто 2θ . Кроме того, скорость g'_0 частицы в этом конечном состоянии удовлетворяет условию

$$|g'_0| = |g_0|. \quad (\text{IV.26})$$

Легко найти, что *угол рассеяния* χ , определяемый как угол между векторами конечной и начальной скоростей, равен

$$\chi = |\pi - 2\theta|. \quad (\text{IV.27})$$

Обращая уравнения (IV.25б) и (IV.27), определим зависимость прицельного параметра от угла рассеяния, $b = b(\chi)$. Отметим, однако, что если потенциал $V(r)$ имеет конечный радиус действия $r_{\text{макс}}$, т. е. если

$$V(r) = 0 \text{ при } r > r_{\text{макс}}, \quad (\text{IV.28})$$

то эта функция будет определена лишь при $b < r_{\text{макс}}$, так как

$$\chi = 0 \text{ при } b > r_{\text{макс}}. \quad (\text{IV.29})$$

3.2. Эффективное сечение рассеяния

Во многих экспериментах с атомами и молекулами интересуются не траекторией данной частицы, а более общей информацией: для данного однородного пучка частиц, падающих с одинаковой начальной скоростью g_0 на фиксированный центр рассеяния, требуется найти число частиц dN , отклоняемых за время dt в некоторый телесный угол около направления $\Omega \equiv (\chi, \Phi)$; следовательно, Ω — полярные углы вектора конечной скорости g'_0 .

Очевидно, что число dN пропорционально dt и $d\Omega$, причем по определению

$$d\Omega = \sin \chi d\chi d\Phi, \quad (\text{IV.30})$$

а также потоку падающих частиц через единичную поверхность

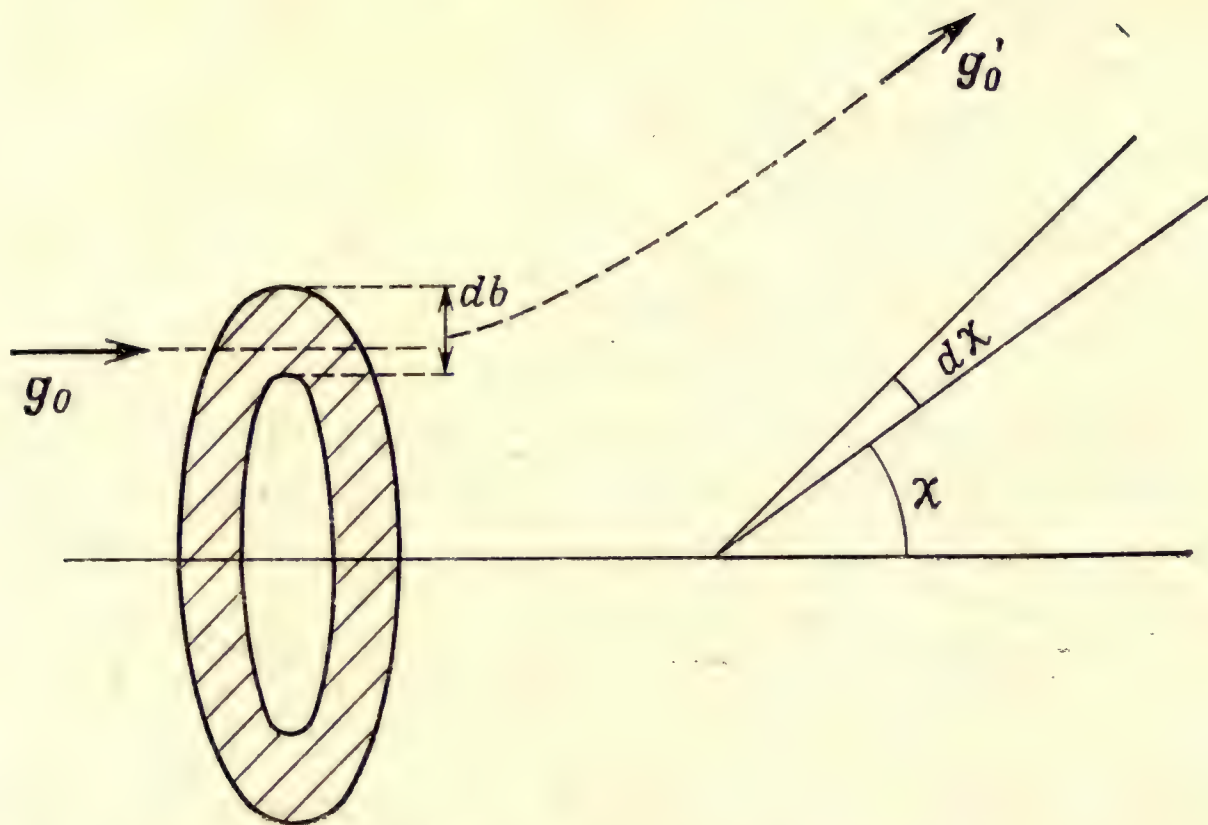
$$I = ng_0, \quad (\text{IV.31})$$

где n — число частиц в единице объема. Определим теперь *эффективное сечение рассеяния* $\sigma(\Omega; g_0)$ соотношением

$$dN = I\sigma(\Omega; g_0) d\Omega dt. \quad (\text{IV.32})$$

Эта величина имеет простую геометрическую интерпретацию: $\sigma(\Omega; g_0) d\Omega$ есть площадь поверхности в плоскости, перпендикулярной падающему пучку, такая, что направления векторов конечных скоростей g'_0 молекул, пересекающих эту поверхность, лежат внутри телесного угла $d\Omega$.

Связь между $\sigma(\Omega; g_0)$ и углом рассеяния χ легко получить, замечая, что все частицы с прицельными параметрами в интервале $(b, b + db)$ будут иметь углы рассеяния в интервале $(\chi, \chi + d\chi)$



Фиг. IV.2. Схематическое изображение эксперимента по рассеянию.

независимо от величины Φ [следовательно, $\sigma(\Omega; g_0) \equiv \sigma(\chi; g_0)$ (фиг. IV.2)]. Отсюда

$$dN = b(\chi) db(\chi) I dt d\Phi, \quad (\text{IV.33})$$

и, сопоставляя это выражение с (IV.32), имеем

$$\sigma(\chi; g_0) = \frac{1}{\sin \chi} b(\chi) \left| \frac{db(\chi)}{d\chi} \right|, \quad (\text{IV.34})$$

где взята абсолютная величина $db/d\chi$, поскольку, как очевидно, поперечное сечение рассеяния должно быть положительным¹⁾.

Аналитические выражения для $\sigma(\chi; g_0)$ можно получить только для некоторых законов взаимодействия. Даже в случае простого потенциала отталкивания

$$V(r) = dr^{-n} \quad (\text{IV.35})$$

полное решение можно получить лишь для значений $n = 1$ и 2 , которые являются нереальными (за исключением, конечно, заряженных частиц, для которых $n = 1$), так как такие силы отталкивания оказываются слабыми на малых расстояниях и убывают слишком медленно на больших расстояниях.

Тем не менее для произвольных n можно получить частичную информацию; в уравнениях (IV.25б) и (IV.24) введем переменные

$$x = \frac{b}{r}; \quad y = \left(\frac{\mu}{2dn} \right)^{1/n} b g_0^{2/n}; \quad (\text{IV.36})$$

¹⁾ Здесь предполагается, что $b(\chi)$ — однозначная функция переменной χ , как, например, в случае потенциалов отталкивания. В противном случае требуется ввести суммирование по тем значениям b , которым соответствует один и тот же угол χ .

тогда получим, что

$$\theta = \theta(y) \int_0^{x_0} \left[1 - x^2 - \frac{1}{n} \left(\frac{x}{y} \right)^n \right]^{-1/2} dx \quad (\text{IV.37})$$

и

$$1 - x_0^2 - \frac{1}{n} \left(\frac{x_0}{y} \right)^n = 0. \quad (\text{IV.38})$$

Можно видеть, что параметр b появляется лишь в комбинации вида $bg_0^{2/n}$, и, несмотря на то что интегрирование (IV.37) провести не удастся, мы имеем

$$b \left| \frac{db}{d\chi} \right| = \left(\frac{2nd}{\mu} \right)^{2/n} g_0^{-4/n} y(\chi) \left| \frac{dy}{d\chi} \right|. \quad (\text{IV.39})$$

Таким образом, явная зависимость поперечного сечения от g_0 известна. Отметим также, что при $n = 4$ зависимость от g_0 в формуле (IV.33) полностью исчезает [см. (IV.31)]; этот случай так называемых *максвелловских молекул* играет важную роль в кинетической теории вследствие значительных математических упрощений; однако он не имеет большого физического смысла.

Другим интересным случаем является потенциал твердых шаров. В этом случае

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < a, \\ 0 & r > a, \end{cases} \quad (\text{IV.40})$$

где a — диаметр твердого шара. Интеграл в (IV.25) легко берется [$\theta = \arcsin(b/a)$ при $b \leq a$], и мы имеем

$$b = a \cos(\chi/2). \quad (\text{IV.41})$$

Следовательно, сечение

$$\sigma = \frac{a^2}{4} \quad (\text{IV.42})$$

не зависит от угла рассеяния и от g_0 .

Отметим, что если ввести *полное эффективное сечение* $\sigma_{\text{полн}}$, определяемое выражением ¹⁾

$$\sigma_{\text{полн}} = \int \sigma d\Omega = 2\pi \int_0^{r_{\text{макс}}} b db, \quad (\text{IV.43})$$

то для твердых шаров получится геометрически очевидный результат:

$$\sigma_{\text{полн}} = \pi a^2. \quad (\text{IV.44})$$

¹⁾ Интегрирование по b распространяется только до $r_{\text{макс}}$ [см. (IV.28) и (IV.29)], так как интегрирование по углу χ производится от 0_+ до π ; неотклоненные частицы ($\chi \equiv 0$) мы не рассматриваем.

Однако полное поперечное сечение не находит широкого применения, так как оно расходится для всех потенциалов с бесконечным радиусом действия ($r_{\text{макс}} = \infty$).

В заключение этого раздела сделаем несколько технических замечаний. При описании отклонения частиц часто удобнее использовать не углы (χ, Φ) , а (θ, Φ) (фиг. IV.1), так как в этих переменных конечная скорость g'_0 просто выражается через начальную скорость g_0 . В самом деле, введем единичный вектор e , направленный вдоль линии, соединяющей точку при $r_{\text{мин}}$ с центром рассеяния (она называется *линией апсид*); введенный вектор характеризуется полярными углами (θ, Φ) . Вследствие симметрии найдем, что проекции векторов g_0 и g'_0 на e равны по величине и имеют противоположные знаки:

$$e \cdot g_0 = -e \cdot g'_0, \quad (\text{IV.45})$$

в то время как их составляющие, перпендикулярные e , равны, т. е.

$$g_0 - e(e \cdot g_0) = g'_0 - e(e \cdot g'_0). \quad (\text{IV.46})$$

Следовательно,

$$g'_0 = g_0 - 2e(e \cdot g_0), \quad (\text{IV.47})$$

или, в эквивалентной форме,

$$g_0 = g'_0 - 2e(e \cdot g'_0). \quad (\text{IV.48})$$

Попутно отметим, что, согласно (IV.47) и (IV.48), якобиан преобразования от g_0 к g'_0 равен единице:

$$\left| \frac{\partial(g'_0)}{\partial(g_0)} \right| = 1. \quad (\text{IV.49})$$

В самом деле, преобразования (IV.47) и (IV.48) линейные и, следовательно, их якобианы зависят только от e . Они отличаются лишь перестановкой штрихованных и нештрихованных переменных; следовательно, их якобианы равны. Тогда, очевидно, имеем

$$\left| \frac{\partial(g'_0)}{\partial(g_0)} \right| \left| \frac{\partial(g_0)}{\partial(g'_0)} \right| = 1, \quad (\text{IV.50})$$

откуда следует (IV.49).

Поперечное сечение рассеяния можно выразить также через переменную e . Для этого необходимо только ввести функцию $s'(\theta; g_0)$, определяемую соотношением

$$s'(\theta; g_0) \sin \theta d\theta d\Phi \equiv \sigma(\chi; g_0) \sin \chi d\chi d\Phi. \quad (\text{IV.51})$$

Тогда число dN рассеянных частиц запишется в виде

$$dN = I s'(\theta; g_0) \sin \theta d\theta d\Phi dt. \quad (\text{IV.52})$$

Выполняя элементарные тригонометрические преобразования, находим, что

$$s'(\theta; g_0) = 4\sigma(|\pi - 2\theta|; g_0) \cos \theta. \quad (\text{IV.53})$$

Часто введение переменной $\mathbf{e}$ оказывается полезным, так как она позволяет записать число рассеянных частиц в форме, не зависящей от частного вида системы координат, использовавшейся в предыдущих вычислениях.

В самом деле, по определению

$$\theta = \arccos\left(\frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}_0}{g_0}\right) \quad (\text{IV.54})$$

и

$$d^2\mathbf{e} = \sin \theta d\theta d\Phi. \quad (\text{IV.55})$$

Следовательно, выражение (IV.52) можно переписать в виде

$$dN = Is(\mathbf{e}; g_0) d^2\mathbf{e} dt, \quad (\text{IV.56})$$

где

$$s(\mathbf{e}; g_0) = s'\left(\arccos\left(\frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}_0}{g_0}\right); g_0\right). \quad (\text{IV.57})$$

Очевидно, что вид выражения (IV.56) не зависит от выбора системы координат.

Формула (IV.57) особенно упрощается для жестких сфер; в самом деле, используя (IV.42), (IV.53) и (IV.54), приходим к соотношению

$$s(\mathbf{e}; g_0) = a^2 \left(\frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}_0}{g_0}\right) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}_0). \quad (\text{IV.58})$$

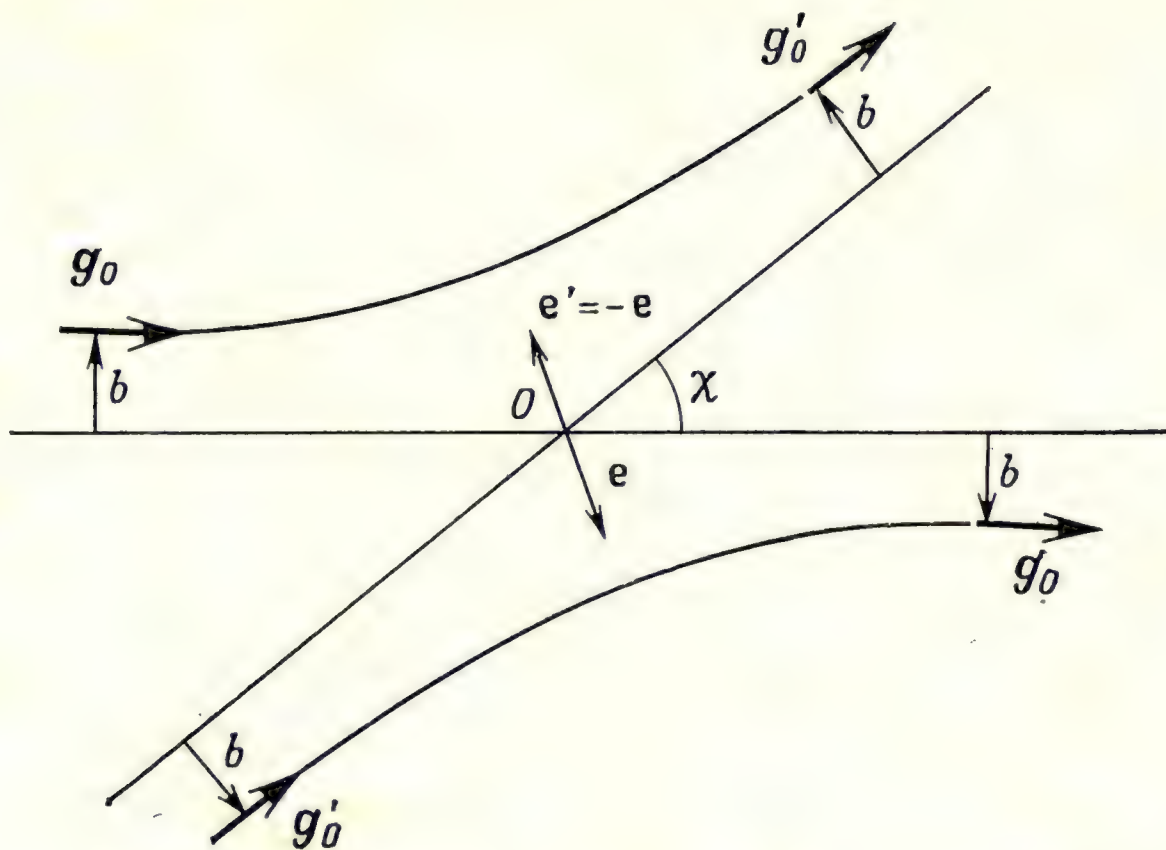
Здесь была введена функция Хевисайда

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0, \\ 0 & x < 0, \end{cases} \quad (\text{IV.59})$$

чтобы учесть геометрически очевидное условие для потенциалов отталкивания, для которых область изменения $\mathbf{e}$ такова, что $\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}_0 > 0$.

В качестве последнего замечания коротко рассмотрим связь между прямым процессом $\mathbf{g}_0 \Rightarrow \mathbf{g}'_0$ и обратным процессом $\mathbf{g}'_0 \Rightarrow \mathbf{g}_0$. Согласно фиг. IV.3, один процесс получается из другого при инверсии траектории относительно точки О и обращении направлений скоростей. Выше было показано, что $|\mathbf{g}_0| = |\mathbf{g}'_0|$; кроме того, очевидно, что угол χ не изменяется при этих преобразованиях. Следовательно, эти два процесса характеризуются одним и тем же поперечным сечением:

$$\sigma(\mathbf{g}_0 \Rightarrow \mathbf{g}'_0) = \sigma(\mathbf{g}'_0 \Rightarrow \mathbf{g}_0). \quad (\text{IV.60})$$



Фиг. IV.3. Прямое и обратное столкновения.

Отметим, однако, что единичный вектор вдоль линии апсид изменяет знак; тем не менее в соответствии с (IV.60)

$$s(e'; g'_0) = s(e; g_0) \quad (\text{IV.61})$$

и $e' = -e$, как следует из формул (IV.45), (IV.53) и (IV.57).

4. ИНТЕГРАЛ СТОЛКНОВЕНИЙ

Из обсуждения, проведенного в разд. 2, следует, что необходимо вычислить величину $(\partial_t f_1)_{\text{ст}}$, которая определяется таким образом, что выражение

$$(\partial_t f_1)_{\text{ст}} \Delta r \Delta v \Delta t \quad (\text{IV.62})$$

является изменением за счет столкновений на интервале времени $(t, t + \Delta t)$ числа молекул, находящихся в элементе $\Delta r \Delta v$ около точки (r, v) в μ -пространстве.

В предельном случае разреженного газа ¹⁾, когда

$$nr_0^3 \ll 1, \quad (\text{IV.63})$$

¹⁾ Величину $\epsilon = nr_0^3$ называют параметром плотности. Для разреженного газа $\epsilon \ll 1$. Например, для воздуха при атмосферном давлении $\epsilon \sim 10^{-4}$. Используя понятие «параметр плотности», можно дать количественное определение физически бесконечно малых интервалов времени τ_ϕ , длины l_ϕ , а, следовательно, и физически бесконечно малого объема $V_\phi \sim l_\phi^3$ (см. [92], § 16):

$$l_\phi \sim \sqrt{\epsilon} l; \quad \tau_\phi \sim \sqrt{\epsilon} \tau; \quad nl_\phi^3 \sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}.$$

Здесь $l \sim l_{\text{рел}}$ — средняя длина свободного пробега, $\tau \sim \tau_{\text{рел}}$ — время свободного пробега. Таким образом, введенные величины l_ϕ , τ_ϕ , V_ϕ удовлетворяют необходимым условиям: длина l_ϕ при $\epsilon \ll 1$ много меньше длины релаксации, а число частиц в объеме V_ϕ (nl_ϕ^3) много больше единицы. — Прим. ред.

где r_0 — параметр, характеризующий радиус действия межмолекулярных сил (например, для твердых шаров $r_0 = a$), естественно предположить, что следует учитывать только парные столкновения; в самом деле, вероятность нахождения более чем двух частиц в их сферах взаимного действия должна быть намного меньшей (пропорционально nr_0^3). Кроме того, такое парное столкновение происходит на расстоянии порядка r_0 , которое очень мало по сравнению с масштабом Δr физического элемента, рассматривавшегося при определении функции распределения f_1 ; аналогично этому длительность столкновения $\tau_{ст} \approx r_0/\langle v \rangle$ также очень мала по сравнению с временем «сглаживания» Δt , использовавшимся при определении f_1 . Поэтому мы формулируем

Предположение I. В предельном случае разреженного газа можно ограничиться рассмотрением парных столкновений и считать их мгновенными во времени и локализованными в пространстве. Это предположение позволяет записать

$$(\partial_t f_1)_{ст} = C'' - C' \quad (IV.64)$$

в соответствии со следующими определениями.

1. $C' \Delta r \Delta v \Delta t$ есть число парных столкновений за время Δt , при которых одна из молекул с параметрами из области $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}; \mathbf{v}, \mathbf{v} + \Delta \mathbf{v})$ отклоняется, приобретая любое другое значение скорости $\mathbf{v}$.
2. $C'' \Delta r \Delta v \Delta t$ есть число парных столкновений за время Δt , в результате которых молекула, находящаяся в элементе $\Delta \mathbf{r}$ около точки $\mathbf{r}$ и имеющая произвольную скорость $\mathbf{v}'$, приобретает после столкновения скорость из заданного интервала $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + \Delta \mathbf{v})$.

Чтобы получить явные выражения для C' и C'' , требуется ввести более сильное предположение. В самом деле, согласно предположению I, нам нужно знать число пар молекул, каждая из которых находится в элементе $\Delta \mathbf{r}$ и которые будут сталкиваться в интервале времени Δt . Это число можно определить, используя следующее предположение.

Предположение II. («Гипотеза о молекулярном хаосе»). Число пар молекул, находящихся в элементе $\Delta \mathbf{r}$ и имеющих скорости в диапазонах $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + \Delta \mathbf{v})$ и $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + \Delta \mathbf{v}_1)$, которые могут участвовать в столкновениях, дается выражением

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v}_1. \quad (IV.65)$$

Доказательство этого предположения оказывается чрезвычайно трудной задачей, так как оно вводит статистические предположения в проблему, которая по существу является чисто механической. Предположение II служит основой всех критических

замечаний, выдвигавшихся против уравнения Больцмана. Оно не может быть строго доказано в рамках настоящего рассмотрения. Мы можем дать ему только интуитивную интерпретацию, напоминая, что в разреженном газе парное столкновение между двумя молекулами, которые уже взаимодействовали друг с другом либо непосредственно, либо косвенно через посредство некоторых других молекул, является чрезвычайно невероятным событием. В самом деле, сталкивающиеся молекулы приходят из различных областей пространства и встречались ранее на своем пути с другими молекулами; следовательно, они оказываются полностью некоррелированными. Подчеркнем, что предположение II требуется лишь для молекул, которые будут сталкиваться; после столкновения рассеянные частицы окажутся, конечно, сильно коррелированными. Тем не менее, как мы увидим позднее, эти корреляции не оказывают влияния на результаты. Непонимание этого вопроса явилось причиной многих неоправданных критических высказываний против идей Больцмана ¹⁾.

Используя эти два предположения и наши знания по теории рассеяния, можно без труда вычислить величины C' и C'' . Рассмотрим некоторую молекулу, находящуюся в элементе Δr и имеющую скорость v , и будем двигаться вдоль ее траектории; эта молекула играет роль мишени в эксперименте по рассеянию на фиг. IV.2. Молекулы, имеющие скорости в диапазоне $(v_1, v_1 + dv_1)$, которые могут сталкиваться с этой мишенью, равномерно и случайно распределены на масштабе r_0 ; в соответствии с (IV.31) они образуют однородный падающий пучок с интенсивностью

$$dI = g f_1(r, v_1; t) dv_1. \quad (IV.66)$$

Здесь мы воспользовались гипотезой о молекулярном хаосе; кроме того, был опущен индекс 0 при записи относительной скорости

$$g = v_1 - v, \quad (IV.67)$$

так как теперь мы рассматриваем скорости до $(v, v_1$ и $g)$ и после $(v', v'_1$ и $g' = v'_1 - v')$ столкновения и не рассматриваем промежуточные скорости в процессе рассеяния.

Согласно определению (IV.32) эффективного сечения рассеяния, число молекул, отклоняемых нашей мишенью в телесный угол $d\Omega$ за время Δt , дается выражением

$$dN = f_1(r, v_1; t) dv_1 g \sigma(\chi; g) d\Omega \Delta t. \quad (IV.68)$$

¹⁾ Чрезвычайно поучительно прочесть опровержение Больцманом аргументов против гипотезы о молекулярном хаосе в его знаменитых *«Лекциях по теории газов»* [9]; исторический обзор в элементарном изложении имеется в книге Тер Хаара [79]; см. также [10].

Так как любое изменение скорости падающей молекулы вызывает соответствующее изменение скорости молекулы мишени (вследствие закона сохранения $\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1$), находим, что величина $C' \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t$ получается путем умножения выражений (IV.68) на число $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v}$ молекул-мишеней и интегрирования по всем углам рассеяния Ω и всем скоростям $\mathbf{v}_1$:

$$C' \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t = \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g [f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t] d\Omega. \quad (\text{IV. 69})$$

В соотношение (IV.69) входит полное эффективное сечение рассеяния (IV.43), т. е. величина, которая в общем случае расходится. Это является причиной некоторых математических трудностей при строгом выводе уравнения Больцмана, однако, как будет видно позднее, эта проблема не имеет большого физического смысла. Поэтому мы не рассматриваем ее, принимая временно, что потенциал взаимодействия обращается в нуль на некотором конечном расстоянии $r_{\text{макс}} \ll \Delta r$, как это было сделано при записи формулы (IV.43). Тогда правая часть выражения (IV.69) является полностью определенной.

При вычислении величины C'' используются те же соображения: возьмем молекулу с заданной скоростью $\mathbf{v}'$ и рассмотрим все парные столкновения, в результате которых эта молекула приобретает скорость $\mathbf{v}$. Следовательно, мы исследуем обратное столкновение, изображенное на фиг. IV.3, и находим, что

$$\begin{aligned} C'' \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t = \\ = \int d\Omega \int_{(\mathbf{v} < \mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) < \mathbf{v} + \Delta \mathbf{v})} \sigma(\chi; g') g' [f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1; t) \times \\ \times f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \Delta \mathbf{r} \Delta t] d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1. \end{aligned} \quad (\text{IV.70})$$

Интегрирование распространяется на те значения скоростей $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$, для которых при заданном Ω скорость после столкновения $\mathbf{v}$ находится в заданном интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + \Delta \mathbf{v})$; это соотношение можно преобразовать к более простому виду, если выразить его через переменные $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$. Для этого воспользуемся соотношениями (IV.26) и (IV.49) и законом сохранения скорости центра масс (IV.13). Якобиан этого преобразования равен единице [см. (IV.47)—(IV.48) или (IV.73)], т. е.

$$\frac{\partial(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)}{\partial(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)} = 1. \quad (\text{IV.71})$$

Тогда равенство (IV.70) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} C'' \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t = \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1; t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v} \Delta t] d\Omega, \end{aligned} \quad (\text{IV.72})$$

где скорости $\mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{v}'$ должны быть выражены через скорости $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}$ при заданном Ω с помощью закона столкновения. Например, можно воспользоваться соотношением (IV.47) и записать

$$\begin{aligned}\mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 - \mathbf{e}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}), \\ \mathbf{v}' &= \mathbf{v} + \mathbf{e}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}).\end{aligned}\quad (\text{IV.73})$$

Комбинируя результаты (IV.11), (IV.12), (IV.69) и (IV.72), приходим к *уравнению Больцмана*

$$\begin{aligned}\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} &= \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ &\times [f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1; t) - f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t)] d\Omega.\end{aligned}\quad (\text{IV.74})$$

Это уравнение имеет фундаментальное значение в кинетической теории; поэтому представляется целесообразным дать несколько эквивалентных форм интеграла столкновений, каждая из которых находит применение в тех или иных исследованиях.

1. Если рассеяние описывается с помощью прицельного параметра, то, согласно (IV.34),

$$(\partial_t f_1)_{\text{ст}} = \int d\mathbf{v}_1 \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} g [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d\Phi, \quad (\text{IV.75})$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}f_1 &= f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t), \quad f'_1 = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t), \\ f_{1,1} &= f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t), \quad f'_{1,1} = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1; t).\end{aligned}\quad (\text{IV.76})$$

Теперь в соотношении (IV.75) скорости $\mathbf{v}'$ и $\mathbf{v}'_1$ нужно выразить через $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}_1$, b и Φ .

2. С другой стороны, часто для описания рассеяния используется единичный вектор $\mathbf{e}$, направленный вдоль линии апсид. Приравнивая выражения (IV.33) и (IV.56), получим

$$(\partial_t f_1)_{\text{ст}} = \int d\mathbf{v}_1 \int g s(\mathbf{e}; g) [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d^2\mathbf{e}, \quad (\text{IV.77})$$

и для вычисления скоростей $\mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{v}'$ можно непосредственно использовать соотношения (IV.73).

3. Наконец, физический смысл интеграла столкновений выражается наиболее полно, если этот интеграл записывается через «вероятность перехода» $W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1; \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. Можно записать

$$(\partial_t f_1)_{\text{ст}} = \int W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1; \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1, \quad (\text{IV.78})$$

где [см. также (IV.13)]

$$\begin{aligned}W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1; \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) &= W(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1; \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = W(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}; \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}') \equiv \\ &\equiv \sigma\left(\arccos \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'}{gg'}; g\right) \delta(V_G - V'_G) \delta\left(\frac{g^2 - g'^2}{2}\right).\end{aligned}\quad (\text{IV.79})$$

Доказательство эквивалентности представления (IV.78), (IV.79) с предыдущими формами осуществляется при помощи некоторых элементарных преобразований. (Нужно ввести переменные V'_G и g' вместо v' и v'_1 и вычислить интегралы по V'_G и g' с помощью δ -функции Дирака.)

В этих обозначениях уравнение Больцмана напоминает кинетическое уравнение стохастической теории (I.76) с членами производства и потерь; однако вследствие нелинейности оно обладает новыми замечательными свойствами, поэтому такая аналогия является лишь кажущейся.

Прежде чем обратиться к детальному исследованию этих свойств, отметим, что хотя каждое слагаемое в $(\partial_t f_1)_{\text{ст}}$ в отдельности расходится в случае потенциалов с бесконечным радиусом действия [см. замечание, следующее за формулой (IV.69)], можно ожидать, что их *сумма* будет определена при $r_{\text{макс}} \rightarrow \infty$. Этот факт наиболее легко установить, рассматривая выражение (IV.75); в самом деле,

$$\int_0^{r_{\text{макс}}} b db = \frac{r_{\text{макс}}^2}{2} \rightarrow \infty \quad \text{при } r_{\text{макс}} \rightarrow \infty. \quad (\text{IV.80})$$

Однако при $b \rightarrow \infty$ угол рассеяния $\chi \rightarrow 0$. В этом предельном случае скорости до и после столкновения таковы, что $(v'_1 - v_1) \rightarrow 0$, $(v' - v) \rightarrow 0$ и, следовательно, $[f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] \rightarrow 0$. Не прибегая к математическому обоснованию, можно предположить, что предел

$$\lim_{r_{\text{макс}} \rightarrow \infty} \int_0^{r_{\text{макс}}} b db [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] \quad (\text{IV.81})$$

конечен. Поэтому, если разность $[f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}]$ всегда рассматривается как одно целое, то следует ожидать, что никаких расходимостей в пределе $r_{\text{макс}} \rightarrow \infty$ не возникает.

5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА

5.1. Положительность функции f_1

Одночастичная функция распределения, определяющая число частиц в единичном объеме μ -пространства, является неотрицательной: $f_1 \geq 0$. В соответствии со здравым смыслом уравнение Больцмана должно сохранять это свойство при любом начальном условии, которое удовлетворяет этому свойству:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) \geq 0 \quad (\text{во всем } \mu\text{-пространстве}). \quad (\text{IV.82})$$

Для доказательства можно воспользоваться методом «от противного».

Предположим, что существует точка $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$, в которой с течением времени это свойство нарушается *впервые* в некоторый момент времени t_0 :

$$f_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0; t_0) < 0. \quad (\text{IV.83})$$

Вследствие непрерывности в некоторый немного более ранний момент времени $t_0 - \varepsilon$ ($\varepsilon = 0_+$) будем иметь

$$f_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0; t_0 - \varepsilon) = 0, \quad (\text{IV.84})$$

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t_0 - \varepsilon) \geq 0, \quad (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \neq (\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0), \quad (\text{IV.85})$$

так как, согласно предположению, в точке $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$ условие (IV.83) выполняется впервые. Из этих соотношений следует, что

$$\left. \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0 - \varepsilon} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} \right|_{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0 - \varepsilon} = 0. \quad (\text{IV.86})$$

Тогда из (IV.74) получим

$$\begin{aligned} \partial_t f_1|_{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0 - \varepsilon} &= \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ &\times [f_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}'_0; t_0 - \varepsilon) f_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}'_1; t_0 - \varepsilon)] d\Omega \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{IV.87})$$

так как слагаемое C' , описывающее прямые столкновения, отсутствует вследствие (IV.84). Этот результат совместно с условием (IV.84) противоречит тому, что значение $f_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0; t_0)$ является отрицательным.

5.2. Инварианты столкновений

Вследствие нелинейности уравнения Больцмана его решение для общего случая неизвестно. Тем не менее можно установить некоторые общие и важные свойства интеграла столкновений, позволяющие выявить некоторые замечательные особенности такого решения.

Чтобы подчеркнуть нелинейность интеграла столкновений, удобно записать его как

$$(\partial_t f_1)_{\text{ст}} \equiv J(f_1, f_1), \quad (\text{IV.88})$$

где величина J в общем случае имеет вид

$$J(f, h) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g [f'h'_1 + f'_1 h' - fh_1 - f_1 h] d\Omega. \quad (\text{IV.89})$$

Здесь f и h — произвольные функции переменных $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ и используются обозначения (IV.76); например, $h'_1 = h(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1; t)$ и т. д. Отметим очевидное свойство симметрии:

$$J(f, h) = J(h, f). \quad (\text{IV.90})$$

Рассмотрим теперь следующий интеграл:

$$I = \int J(f, h) \psi(v) dv \equiv \\ \equiv \frac{1}{2} \int dv dv_1 \int \sigma(\chi; g) g [f'h'_1 + f'_1 h' - fh_1 - f_1 h] \psi(v) d\Omega, \quad (\text{IV.91})$$

где $\psi(v)$ — произвольная функция переменной v .

Сначала произведем в этом интеграле замену переменных $v \Rightarrow v_1, v_1 \Rightarrow v$ (при этом, конечно, $v' \Rightarrow v'_1, v'_1 \Rightarrow v'$). Вследствие свойства симметрии (IV.90) правая часть в (IV.91) останется неизменной, за исключением того, что $\psi(v) \Rightarrow \psi(v_1)$. Затем в качестве новых переменных интегрирования рассмотрим v' и v'_1 . Поскольку якобиан этого преобразования равен единице вследствие (IV.71), мы снова получим аналогичное прежнему выражение, за исключением того, что $\psi(v) \Rightarrow \psi(v'_1)$ и изменится его знак. Наконец, замена $v \Rightarrow v'_1$ и $v_1 \Rightarrow v'$ эквивалентна замене $\psi(v) \Rightarrow \Rightarrow -\psi(v'_1)$. Умножая эти четыре эквивалентных выражения на $1/4$ и складывая их, получим

$$I = \frac{1}{8} \int dv dv_1 \int \sigma(\chi; g) g [f'h'_1 + f'_1 h' - fh_1 - f_1 h] \times \\ \times [\psi(v) + \psi(v_1) - \psi(v') - \psi(v'_1)] d\Omega. \quad (\text{IV.92})$$

Важным следствием этого соотношения является то, что интеграл I тождественно равен нулю для любой функции $\psi(v)$, удовлетворяющей уравнению

$$\psi(v) + \psi(v_1) = \psi(v') + \psi(v'_1). \quad (\text{IV.93})$$

Функции, удовлетворяющие этому уравнению, называются *инвариантами столкновений*. Можно строго доказать, что наиболее общей формой инварианта столкновений является линейная комбинация

$$\psi(v) = \sum_{\alpha=1}^5 A_{\alpha} \psi_{\alpha}(v), \quad (\text{IV.94})$$

составленная из пяти (линейно) независимых инвариантов столкновений

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 1, \\ \psi_i &= v_i, \quad i = 2, 3, 4 = x, y, z, \\ \psi_5 &= \frac{v^2}{2}. \end{aligned} \quad (\text{IV.95})$$

Тот факт, что сами функции ψ_{α} являются инвариантами столкновений, есть тривиальное следствие законов сохранения числа частиц, импульса и кинетической энергии в парном столкновении. Менее очевидно, что отсутствуют другие линейно независимые инварианты столкновений. Формально доказательство этого ре-

зультата является нетривиальным¹⁾, однако после некоторого размышления нетрудно убедиться, что в этом, по-видимому, нет необходимости. В самом деле, за исключением тривиального инварианта $\psi_1 = 1$, четыре остальных инварианта ψ_α дают четыре соотношения между скоростями $\mathbf{v}'$ и $\mathbf{v}'_1$ после столкновения (т. е. между шестью скалярными величинами) и скоростями $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$ до столкновения; при этом остаются свободные переменные для полного описания процесса столкновения с помощью двух параметров столкновения χ и Φ (или b и Φ , или e). Если бы существовали дополнительные независимые инварианты, то можно было бы определить скорости после столкновения через скорости до столкновения, не зная этих параметров, что абсурдно с точки зрения физики.

5.3. Решение уравнения $J(f_1, f_1) = 0$ и H -теорема

Покажем сначала, что из существования инвариантов столкновений однозначно следует вид решений нелинейного уравнения $J(f_1, f_1) = 0$; эти решения играют важную роль при исследовании процесса приближения к равновесному состоянию в разреженных газах.

Для любой функции распределения f_1 имеет место следующее неравенство:

$$\int J(f_1, f_1) \ln f_1 d\mathbf{v} \leq 0, \quad (\text{IV.96})$$

причем знак равенства возможен тогда и только тогда, когда

$$f_1 = A \exp [-\alpha (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2], \quad (\text{IV.97})$$

где A , α и $\mathbf{v}_0$ — параметры, зависящие, возможно, от переменных $\mathbf{r}$ и t , но не от $\mathbf{v}$.

В самом деле, полагая $\psi(\mathbf{v}) = \ln f_1(\mathbf{v})$ и $f = h = f_1$ в (IV.91) и (IV.92), получим

$$\begin{aligned} \int J(f_1, f_1) \ln f_1 d\mathbf{v} &= \frac{1}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g [f'_1 f'_{1,1} - \\ &\quad - f_1 f_{1,1}] \ln \left(\frac{f_1 f_{1,1}}{f'_1 f'_{1,1}} \right) d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{IV.98})$$

Однако $\sigma(\chi; g) g \geq 0$ и функция f_1 также неотрицательная [см. разд. 5.1]. Кроме того, легко проверить, что если $x, y \geq 0$, то

$$(x - y) \ln \frac{y}{x} \leq 0, \quad (\text{IV.99})$$

¹⁾ Такие формальные доказательства приводят Зоммерфельд [77] и Харрис [44].

причем знак равенства возможен только тогда, когда $x = y$. Следовательно, неравенство (IV.96) выполняется, причем знак равенства в нем возможен только тогда, когда

$$f_1 f_{1,1} = f'_1 f'_{1,1} \quad (\text{IV.100})$$

или

$$\ln f_1 + \ln f_{1,1} = \ln f'_1 + \ln f'_{1,1}. \quad (\text{IV.101})$$

Это означает, что величина $\ln f_1$ является линейной комбинацией инвариантов столкновений, которая может быть записана в виде

$$\ln f_1 = \ln A - \alpha v_0^2 + 2\alpha \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v} - \alpha v^2. \quad (\text{IV.102})$$

Эта формула полностью тождественна (IV.97).

Важным следствием этого результата является то, что $J(f_1, f_1) = 0$ тогда и только тогда, когда функция f_1 является гауссовым распределением (IV.97). В самом деле, если $J(f_1, f_1) = 0$, то в соотношении (IV.96) имеет место знак равенства, откуда следует (IV.97); напротив, если f_1 имеет вид (IV.97), то $J(f_1, f_1) = 0$, что проверяется непосредственными вычислениями.

Физический смысл параметров A , α и $\mathbf{v}_0$ можно выяснить, связывая их с макроскопическими наблюдаемыми величинами. Мы уже знаем, как с помощью определений (IV.2), (IV.4) и одночастичной функции распределения можно вычислить локальную плотность $n(\mathbf{r}; t)$ и локальную скорость $\mathbf{u}(\mathbf{r}; t)$. Точно так же, используя определение (IV.5), можно ввести *локальную кинетическую энергию теплового движения* $\bar{e}$ как среднее значение кинетической энергии одной частицы в системе отсчета, движущейся с локальной скоростью $\mathbf{u}$:

$$\begin{aligned} \bar{e}(\mathbf{r}; t) &= \left\langle \frac{m}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} - \frac{m \mathbf{u}^2}{2} = \\ &= \frac{1}{n(\mathbf{r}; t)} \int \frac{m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{IV.103})$$

Предположим, кроме того, что в разреженном газе эта величина определяет *локальную температуру* с помощью соотношения

$$\bar{e}(\mathbf{r}; t) = \frac{3k_B T(\mathbf{r}; t)}{2}, \quad (\text{IV.104})$$

которое является локальным обобщением теоремы вириала для равновесного давления: $p = nk_B T = 2n\bar{e}/3$.

Подставляя (IV.97) в интегралы, определяющие параметры n , $\mathbf{u}$ и $\bar{e}$, с помощью элементарных вычислений находим, что

$$n = A \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}, \quad \mathbf{u} = \mathbf{v}_0, \quad k_B T = \frac{m}{2\alpha}. \quad (\text{IV.105})$$

Эти результаты позволяют переписать выражение (IV.97) в виде локально равновесного распределения Максвелла — Больцмана

$$f_1^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2k_B T} \right], \quad (\text{IV.106})$$

в котором параметры n , $\mathbf{u}$ и T в общем случае зависят от переменных $\mathbf{r}$ и t .

Основное неравенство (IV.96) приводит к знаменитой H -теореме Больцмана, которая указывает на необратимость эволюции одночастичной функции распределения к равновесному распределению Максвелла — Больцмана, в котором теперь параметры n , $\mathbf{u}$ и T являются абсолютными постоянными.

Рассмотрим сначала пространственно однородную систему в отсутствие внешних сил. Пусть при $t = 0$ имеется распределение $f_1(\mathbf{v}; 0)$, описывающее систему с конечной плотностью

$$\int f_1(\mathbf{v}; 0) d\mathbf{v} < \infty \quad (\text{IV.107})$$

и конечной плотностью кинетической энергии

$$\int v^2 f_1(\mathbf{v}; 0) d\mathbf{v} < \infty. \quad (\text{IV.108})$$

Эти условия сохраняются при $t \geq 0$ вследствие свойств уравнения Больцмана, которое теперь сводится к виду

$$\partial_t f_1 = J(f_1, f_1). \quad (\text{IV.109})$$

Введем следующий функционал, зависящий от функции f_1 :

$$H(t) = \int f_1 \ln f_1 d\mathbf{v}. \quad (\text{IV.110})$$

Он удовлетворяет неравенству

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int (\partial_t f_1) (1 + \ln f_1) d\mathbf{v} = \int J(f_1, f_1) \ln f_1 d\mathbf{v} \leq 0, \quad (\text{IV.111})$$

так как 1 является инвариантом столкновений.

Легко проверить, что $H(t)$ не может уменьшаться неограниченно. В самом деле, согласно (IV.107), функция f_1 ограничена всюду и расходимость интеграла $H(t)$, определяемого соотношением (IV.110), могла бы возникать только вследствие неограниченности области интегрирования: $f_1 \rightarrow 0$, $\ln f_1 \rightarrow -\infty$ при $v \rightarrow \infty$. Тем не менее, согласно (IV.108), расходимость интеграла возможна только тогда, когда $|\ln f_1| \gtrsim v^2$ при $v \rightarrow \infty$; однако тогда $f_1 < \exp(-v^2)$ и, следовательно, величина $H(t)$ остается конечной.

Таким образом, при достаточно больших временах неравенство (IV.111) превращается в равенство и в этом предельном случае функция f_1 становится максвелловским распределением (IV.106),

в котором постоянные n , u и T определяются начальными условиями. Поведение функции $H(t)$ во многом сходно с изменением термодинамической энтропии, которая в процессе необратимого стремления к состоянию равновесия может только возрастать. В действительности здесь имеется не только простая аналогия: если вычислить интеграл (IV.110), используя функцию (IV.106), то для равновесного значения H получим выражение

$$H_{\text{равн}} = n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}. \quad (\text{IV.112})$$

Сопоставляя это выражение с известной формулой Сакура — Тетроде для массовой плотности энтропии классического идеального газа, находящегося в равновесном состоянии (см., например, [79]), получим

$$s_{\text{равн}} = \frac{S_{\text{равн}}}{Nm} = - \frac{k_B H_{\text{равн}}}{mn} + \text{const.} \quad (\text{IV.113})$$

В классической термодинамике дополнительная постоянная является несущественной (так как рассматривается только изменение энтропии). Следовательно, в качестве количественного *определения* массовой плотности неравновесной энтропии разреженного газа допустимо использовать величину

$$s(t) = - \frac{k_B H(t)}{nm}. \quad (\text{IV.114})$$

Эти рассуждения можно распространить на случай неоднородных систем в отсутствие внешних сил. Из уравнения Больцмана (IV.74) получим следующее уравнение для локальной функции $H(\mathbf{r}; t)$, определяемой теперь по формуле (IV.110) с помощью функции f_1 , зависящей от $\mathbf{r}$:

$$\partial_t H(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J}_H(\mathbf{r}; t) = \sigma_H(\mathbf{r}; t). \quad (\text{IV.115})$$

Это уравнение баланса, в котором изменение $H(\mathbf{r}; t)$ связано с дивергенцией потока

$$\mathbf{J}_H(\mathbf{r}; t) = \int \mathbf{v} f_1 \ln f_1 d\mathbf{v} \quad (\text{IV.116})$$

и стоком

$$\sigma_H(\mathbf{r}; t) = \int J(f_1, f_1) \ln f_1 d\mathbf{v} \leq 0. \quad (\text{IV.117})$$

Интегрируя (IV.115) по объему Ω , занятому системой, найдем для величины

$$\mathcal{H}(t) = \int_{\Omega} H(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \quad (\text{IV.118})$$

следующее эволюционное уравнение:

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} + \oint_S \mathbf{J}_H \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Omega} \sigma_H(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \leq 0, \quad (\text{IV.119})$$

где $d\mathbf{S}$ — инфинитезимальный элемент поверхности S , ограничивающей объем Ω .

Здесь снова уместно ввести локальную плотность энтропии $s(\mathbf{r}; t)$ по аналогии с (IV.114). Тогда мы получим известный в термодинамике результат ¹⁾, согласно которому изменение энтропии dS/dt в открытой системе представляется в виде суммы потока энтропии из внешней среды $d_e S/dt \equiv k_B \oint_S \mathbf{J}_H \cdot d\mathbf{S}$ и производства энтропии внутри системы $d_i S/dt \equiv -k_B \int_{\Omega} \sigma_H(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}$, которое всегда положительно. Таким образом, уравнение Больцмана позволяет по крайней мере для разреженного газа получить полную микроскопическую интерпретацию постулатов термодинамики относительно энтропии.

В частности, если взаимодействие с внешней средой отсутствует (т. е. $\mathbf{J}_H = 0$, как, например, в случае, когда молекулы зеркально отражаются от стенок, ограничивающих рассматриваемый объем), то

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0, \quad (\text{IV.120})$$

и, повторяя рассуждения, следующие за результатом (IV.111), мы находим, что система монотонно стремится к состоянию, характеризующему максимальной энтропией. В этом состоянии $\sigma_H = 0$ всюду и одночастичная функция распределения является максвелловским распределением (IV.106). Тем не менее параметры n , $\mathbf{u}$ и T могут зависеть от переменных $\mathbf{r}$ и t , если $f_1^{(0)}$ удовлетворяет уравнению

$$\partial_t f_1^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) = 0. \quad (\text{IV.121})$$

Однако, когда учитываются граничные условия, налагаемые на $f_1^{(0)}$, можно доказать, что в большинстве случаев единственное решение уравнения (IV.121) характеризуется постоянными значениями n , T и $\mathbf{u} = 0$ (в системе координат, фиксированной по отношению к замкнутому объему). Для областей весьма специальной геометрии возможны другие решения уравнения (IV.121),

¹⁾ См., например, работы Гленсдорфа и Пригожина [34] или де Гроота и Маура [18].

зависящие от $\mathbf{r}$ и t , однако они не имеют большого физического смысла ¹⁾.

В заключение отметим, что для системы, которая не обменивается энтропией с внешней средой, уравнение Больцмана описывает монотонное необратимое стремление к *абсолютно равновесному распределению*

$$f_1^{\text{равн}} = \frac{n}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{IV.122})$$

Таким образом, оказывается, что эта функция, которая дает полное статистическое описание равновесных свойств разреженного газа, имеет более глубокое обоснование, чем то, которое основывается на оригинальных аргументах Максвелла (гл. II, разд. 2).

6. УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ И ГИДРОДИНАМИКА

6.1. Микроскопические уравнения сохранения

Из свойств сохранения инвариантов столкновений следует, что их средние значения

$$\langle \psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}, t} \equiv \frac{\int \psi_\alpha(\mathbf{v}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}}{\int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}} \quad (\alpha = 1, \dots, 5) \quad (\text{IV.123})$$

описываются простыми уравнениями эволюции. Кроме того, эти средние значения непосредственно связаны с макроскопическими переменными n , $\mathbf{u}$, T , используемыми для описания гидродинамического состояния простой среды, и можно ожидать, что исследование их эволюции приведет нас к микроскопическому обоснованию гидродинамики.

Мы исходим из уравнения Больцмана и рассматриваем случай, когда внешние силы отсутствуют. Умножим это уравнение на $\psi_\alpha(\mathbf{v})$ и проинтегрируем по $\mathbf{v}$. Используя свойство

$$\int \psi_\alpha(\mathbf{v}) J(f_1, f_1) d\mathbf{v} = 0, \quad (\text{IV.124})$$

вытекающее из соотношений (IV.91), (IV.92) и (IV.95), мы сразу получим

$$\partial_t \int \psi_\alpha f_1 d\mathbf{v} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int \mathbf{v} \psi_\alpha f_1 d\mathbf{v} = 0 \quad (\text{IV.125})$$

¹⁾ Более подробное исследование уравнения (IV.121) приводит Харрис [44]; см. также пример, рассмотренный в книге Уленбека и Форда [81].

или

$$\partial_t n \langle \psi_\alpha \rangle_{r; t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot n \langle \mathbf{v} \psi_\alpha \rangle_{r; t} = 0. \quad (\text{IV.126})$$

Полагая $\psi_1 = 1$ и используя (IV.2), имеем

$$\partial_t n + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot n \mathbf{u} = 0. \quad (\text{IV.127a})$$

Перепишем это уравнение в форме, принятой в гидродинамике,

$$\partial_t \rho + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{u} = 0, \quad (\text{IV.127b})$$

используя массовую плотность

$$\rho = nm. \quad (\text{IV.128})$$

Полагая $\psi_i = v_i$ ($i = 2, 3, 4 = x, y, z$), получим

$$\partial_t n \langle \mathbf{v} \rangle_{r; t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot n \langle \mathbf{v} \mathbf{v} \rangle_{r; t} = 0. \quad (\text{IV.129})$$

Так как локальная скорость $\mathbf{u}(\mathbf{r}; t) = \langle \mathbf{v} \rangle_{r; t}$ играет особую роль, целесообразно представить $\mathbf{v}$ в виде суммы двух слагаемых:

$$\mathbf{v} = \mathbf{u} + \boldsymbol{\xi}, \quad (\text{IV.130})$$

где $\langle \boldsymbol{\xi} \rangle_{r; t} = 0$. Тогда

$$\langle \mathbf{v} \mathbf{v} \rangle_{r; t} = \langle (\mathbf{u} + \boldsymbol{\xi})(\mathbf{u} + \boldsymbol{\xi}) \rangle_{r; t} = \mathbf{u} \mathbf{u} + \langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle_{r; t}. \quad (\text{IV.131})$$

Вводя снова массовую плотность ρ , получим

$$\partial_t (\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P}) = 0, \quad (\text{IV.132})$$

где мы ввели тензор давлений с компонентами P_{ij} :

$$P_{ij} = \rho \langle \xi_i \xi_j \rangle_{r; t} = m \int \xi_i \xi_j f_1 d\mathbf{v} \quad (i, j \in x, y, z). \quad (\text{IV.133})$$

Точно так же, полагая $\psi_5 = v^2/2$, находим

$$\partial_t n \left\langle \frac{v^2}{2} \right\rangle_{r; t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot n \left\langle \mathbf{v} \frac{v^2}{2} \right\rangle_{r; t} = 0, \quad (\text{IV.134})$$

а с помощью (IV.130) запишем

$$\left\langle \mathbf{v} \frac{v^2}{2} \right\rangle_{r; t} = \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + \left\langle \frac{\xi^2}{2} \right\rangle_{r; t} \right) + \mathbf{u} \cdot \langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle_{r; t} + \left\langle \boldsymbol{\xi} \frac{\xi^2}{2} \right\rangle_{r; t}. \quad (\text{IV.135})$$

В итоге приходим к уравнению

$$\partial_t \rho \left(\frac{u^2}{2} + e \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\rho \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + e \right) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{j}_Q \right] = 0, \quad (\text{IV.136})$$

в котором *тепловой поток* дается выражением

$$\mathbf{j}_Q = \int \xi \frac{m\xi^2}{2} f_1 d\mathbf{v}, \quad (\text{IV.137})$$

а *внутренняя энергия единицы массы* e определяется как

$$e = \frac{\bar{e}}{m} = \left\langle \frac{\xi^2}{2} \right\rangle_{\mathbf{r}; t}. \quad (\text{IV.138})$$

Можно видеть, что (IV.127б), (IV.132) и (IV.136) являются фундаментальными *уравнениями сохранения классической гидродинамики*, которые выражают изменение во времени локальных плотностей сохраняющихся переменных (массы, импульса и энергии) через дивергенции соответствующих потоков. В случае массы потоком является, конечно, $\rho\mathbf{u}$.

Для плотности импульса соответствующий поток является тензором и содержит два слагаемых:

1. Макроскопический конвективный поток плотности импульса $\mathbf{u}(\rho\mathbf{u})$;
2. Тензор давлений $\mathbf{P}$, который, очевидно, характеризует микроскопический поток импульса, создаваемый молекулами и вычисляемый в системе отсчета, движущейся с локальной скоростью $\mathbf{u}$. Термин «тензор давлений» оправдывается тем, что в равновесии поток импульса через единичную площадку, направленный перпендикулярно этой площадке, определяет скалярное гидродинамическое давление:

$$P_{ij}^{\text{равн}} = p\delta_{ij} \quad (i, j \in x, y, z). \quad (\text{IV.139})$$

Кроме того, в случае разреженного газа из (IV.122) с помощью (IV.103) и (IV.104) получим соотношение

$$P_{ij}^{\text{равн}} = m \int v_i v_j f_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = \delta_{ij} \int \frac{mv^2}{3} f_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = \delta_{ij} \frac{2n\bar{e}}{3} = \delta_{ij} nk_B T, \quad (\text{IV.140})$$

которое согласуется с уравнением состояния идеального газа ¹⁾.

Для плотности энергии, т. е. суммы макроскопической кинетической энергии и внутренней энергии (которая, как уже упоминалось, определяет температуру: $e = 3k_B T/2m$), поток состоит из трех слагаемых:

- 1) макроскопического конвективного потока;
- 2) работы сил давления;
- 3) теплового потока (т. е. среднего микроскопического потока энергии, снова измеренного в системе отсчета, движущейся вместе с жидкостью).

¹⁾ Результаты (IV.139), (IV.140) справедливы лишь в нулевом приближении по параметру плотности $\epsilon = nr_0^3$, т. е. для идеального газа. — Прим. ред.

Несмотря на то что уравнение Больцмана приводит к законам сохранения, это обстоятельство едва ли можно считать существенным достижением теории: законы механики и статистическое определение макроскопических величин также позволяют установить эти законы¹⁾; в самом деле, если обобщить определения величин e , $\mathbf{P}$ и $\mathbf{j}_Q$ таким образом, чтобы они содержали взаимодействия между молекулами, то законы сохранения станут справедливыми и для плотных жидкостей. Однако без дополнительных аппроксимаций эти макроскопические уравнения представляются мало полезными, поскольку они не замкнуты: до тех пор пока величины $\mathbf{P}$ и $\mathbf{j}_Q$ не выражены через n , $\mathbf{u}$ и e , нельзя получить какие-либо решения этих уравнений. Тем не менее мы видим, что в данной теории $\mathbf{P}$ и $\mathbf{j}_Q$ выражаются через интегралы, содержащие функцию f_1 , которую можно определить из уравнения Больцмана; теперь, по крайней мере в принципе, проблемы замыкания не возникает.

Позднее мы увидим, как можно выполнить намеченную программу; однако сначала имеет смысл вкратце разъяснить процедуру применения этих уравнений сохранения в рамках макроскопической физики; тем самым будут получены некоторые указания относительно решения микроскопической проблемы.

6.2. Классическая гидродинамика²⁾

Чтобы извлечь пользу из законов сохранения, мы должны дополнить их уравнениями состояния, связывающими тензор давлений и тепловой поток с гидродинамическими переменными. Так как форма этих уравнений остается практически неизменной для любой изотропной среды (как для разреженного газа, так и для плотной среды), мы изложим теорию в общем виде, что позволит нам позднее применить ее к исследованию плотных сред.

Простейшая аппроксимация соответствует идеальной среде, для которой постулируется, что тепловой поток отсутствует, а тензор давлений имеет вид (IV.139), или

$$P_{ij} = p\delta_{ij}, \quad (\text{IV.141})$$

где давление

$$p = p(e, \rho) \quad (\text{IV.142})$$

¹⁾ См. гл. VII, разд. 5.

²⁾ Детальное изложение классической гидродинамики не входит в задачи данной книги; мы обсуждаем лишь те существенные особенности, которые могут облегчить рассмотрение кинетической теории. Однако недавние исследования показали, что эти две теории имеют более глубокие взаимосвязи, чем предполагалось ранее (см. гл. XII), и мы рекомендуем читателю ознакомиться с гидродинамикой, например, по книге Ландау и Лифшица [54]. Другие точки зрения можно найти также в книгах де Гроота и Мазура [18] и Гленсдорфа и Пригожина [34].

точно так же зависит от внутренней энергии и массовой плотности, как и в состоянии равновесия. В этом заключается так называемое *предположение о локальном равновесии*, которое является, таким образом, основным постулатом гидродинамики. Позднее мы увидим, что это предположение играет существенную роль в микроскопической теории.

Приближение идеальной среды (в этом случае уравнение движения называется *уравнением Эйлера*) описывает течение без учета трения и имеет ограниченную область применимости.

На следующем этапе феноменологически учитываются необратимые процессы, обусловленные внутренними движениями. Из эксперимента известно, что градиент температуры порождает тепловой поток, и это позволяет нам записать закон Фурье

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}, \quad (\text{IV.143})$$

где κ — коэффициент теплопроводности, являющийся положительной скалярной величиной (так как среда изотропная) и зависящей (в принципе) от локальных значений переменных ρ и e . По-видимому, в общем случае соотношением (IV.143) в рассматриваемую проблему вводится новая переменная (T), так как, за исключением случая разреженного газа, простая связь (IV.104) между температурой и внутренней энергией не выполняется.

Поэтому мы снова обращаемся к предположению о локальном равновесии, принимая, что можно определить энтропию единицы массы s и связать ее с e и ρ , записывая

$$s = s(e, \rho), \quad (\text{IV.144})$$

точно так же как в состоянии равновесия. Тогда температура определяется термодинамическим соотношением

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right)_\rho \quad (\text{IV.145})$$

и зависит от $\mathbf{r}$ и t только через локальные переменные e и ρ . Для тензора давлений запишем равенство

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + P'_{ij}, \quad (\text{IV.146})$$

в котором слагаемое P'_{ij} характеризует внутреннее трение и обладает следующими свойствами:

- 1) оно обращается в нуль, если скорость $\mathbf{u}$ постоянна; оно должно быть пропорционально первым производным $(\partial u_i / \partial r_j)$;
- 2) оно может зависеть лишь от комбинации

$$\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i}, \quad (\text{IV.147})$$

так как трение должно отсутствовать в жидкости, вращающейся с постоянной угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$, такой, что $\mathbf{u} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$.

Наиболее общий тензор, удовлетворяющий этим условиям имеет вид

$$P'_{ij} = a \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) + b \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \delta_{ij}, \quad (\text{IV.148})$$

где учтено, что характерные свойства изотропной жидкости могут описываться только скалярными величинами (a и b). Выражение (IV.148) принято записывать в виде

$$P'_{ij} = -\eta \left[\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} - \frac{2}{3} \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \delta_{ij} \right] - \zeta \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \delta_{ij}, \quad (\text{IV.149})$$

так что свертка первого слагаемого равна нулю:

$$\sum_{i, j=x, y, z} \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \delta_{ij} - \frac{2}{3} \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \delta_{ij} \right] = 0. \quad (\text{IV.150})$$

Так называемый закон Ньютона (IV.149) вводит два феноменологических коэффициента: *сдвиговую вязкость* η и *объемную вязкость* ζ ; обе эти величины положительны и в общем случае зависят от ρ и e .

С помощью (IV.143), (IV.146) и (IV.149) уравнения гидродинамики реальной жидкости получаются непосредственно из законов сохранения (IV.127б), (IV.132) и (IV.136)¹⁾. Они имеют вид

$$\partial_t \rho + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{уравнение неразрывности}) \quad (\text{IV.151})$$

$$\begin{aligned} \partial_t (\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} p = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \eta \left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \right)^\dagger - \frac{2}{3} \mathbf{U} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \right] \right\} + \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[\zeta \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \right] \quad (\text{уравнение Навье-Стокса}) \quad (\text{IV.152}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_t \left[\rho \left(\frac{u^2}{2} + e \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\rho \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + e + \frac{p}{\rho} \right) \right] = \\ = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \eta \left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \right)^\dagger - \frac{2}{3} \mathbf{U} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \right] \cdot \mathbf{u} \right\} + \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\zeta \mathbf{u} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \right] \quad (\text{уравнение энергии}). \quad (\text{IV.153}) \end{aligned}$$

¹⁾ В общем случае величины κ , η и ζ нельзя вынести из-под знака производной $\partial/\partial \mathbf{r}$, так как они зависят от $\mathbf{r}$.

В (IV.152) и (IV.153) транспонированный тензор $(\partial \mathbf{u} / \partial \mathbf{r})^+$ определяется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \right)_{ij}^+ = \frac{\partial u_i}{\partial r_j}. \quad (\text{IV.154})$$

Эти уравнения, дополненные соотношениями (IV.142), (IV.144) и (IV.145), образуют замкнутую систему. Исключая $\partial_t \rho$ из (IV.152) и (IV.153) и $\partial_t \mathbf{u}$ из (IV.153) и используя вместо e переменные T или s , можно записать несколько эквивалентных форм этих уравнений.

Вследствие нелинейности эта система уравнений чрезвычайно сложна и обладает большим многообразием решений; она описывает столь различные явления, как турбулентность жидкостей и развитие неустойчивостей в звездах. Тем не менее она становится чрезвычайно простой в одном предельном случае, а именно в случае системы, близкой к состоянию абсолютного равновесия. В этом случае мы полагаем

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}; t) &= \rho + \delta \rho(\mathbf{r}; t), \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) &= \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}; t), \\ e(\mathbf{r}, t) &= e + \delta e(\mathbf{r}; t), \end{aligned} \quad (\text{IV.155})$$

где теперь используется условие, что если зависимость термодинамических переменных ($\rho, e, T, \dots$) от $(\mathbf{r}; t)$ явно не указывается, то под ними подразумеваются их постоянные равновесные значения. Для малых отклонений можно заменить систему нелинейных уравнений (IV.151)—(IV.153) соответствующими линеаризованными уравнениями; при этом коэффициенты переноса κ, η, ζ становятся постоянными величинами, зависящими только от характеристик равновесной системы, а равновесные выражения (IV.142), (IV.144) и (IV.145) можно заменить дифференциальными соотношениями

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \delta \rho, \quad (\text{IV.156})$$

$$\delta e = C_v \delta T + \left[\frac{p}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right] \delta \rho, \quad (\text{IV.157})$$

где C_v — удельная теплоемкость единицы массы при постоянном объеме.

По определению

$$\delta e = C_v \delta T + \left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T \delta \rho \quad (\text{IV.158})$$

и, согласно второму закону термодинамики ¹⁾,

$$\delta e = T \delta s + \frac{p}{\rho^2} \delta \rho = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho \delta T + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T + \frac{p}{\rho^2} \right] \delta \rho. \quad (\text{IV.159})$$

¹⁾ См., например, книгу Ландау и Лифшица [54].

Используя, кроме того, термодинамическое равенство

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho, \quad (\text{IV.160})$$

мы сразу получаем соотношение (IV.157).

С помощью этих результатов и элементарных преобразований легко получить следующую систему уравнений, которая описывает *гидродинамические течения в линейном приближении*:

$$\partial_t \delta \rho(\mathbf{r}; t) + \rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) = 0, \quad (\text{IV.161})$$

$$\begin{aligned} \partial_t \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta T(\mathbf{r}; t) + \\ + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta \rho(\mathbf{r}; t) = \end{aligned}$$

$$= \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta \mathbf{u} \right] + \frac{1}{\rho} \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{u} \right), \quad (\text{IV.162})$$

$$\partial_t \delta T(\mathbf{r}; t) + \frac{T}{\rho C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) = \frac{\kappa}{\rho C_v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta T. \quad (\text{IV.163})$$

В следующей главе показано, что эти уравнения в общем случае решаются довольно просто, однако, несмотря на простоту, они описывают все необратимые процессы переноса, которые обнаруживаются в нелинейной теории. Это означает, что *определение коэффициентов переноса является корректной задачей даже при малых отклонениях от равновесия*. Данное обстоятельство играет решающую роль в остальной части этой книги и чрезвычайно облегчает микроскопическое вычисление коэффициентов переноса.

Наконец, отметим, что общие уравнения (IV.161)—(IV.163) применимы также к разреженным газам. В этом случае термодинамические соотношения чрезвычайно упрощаются:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{k_B T}{m}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\rho k_B}{m}, \quad C_v = \frac{3k_B}{2m}, \quad (\text{IV.164})$$

и оказывается, что объемная вязкость равна нулю:

$$\zeta = 0. \quad (\text{IV.165})$$

Кроме того, нелинейные уравнения также упрощаются, поскольку уравнение состояния принимает вид

$$p = \frac{\rho k_B T}{m} = \frac{2\rho e}{3}. \quad (\text{IV.166})$$

7. НОРМАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА

С микроскопической точки зрения уравнениям сохранения можно придать смысл только тогда, когда найдено решение f_1 нелинейного уравнения Больцмана. Такое решение должно

- 1) обосновать феноменологические предположения, используемые при выводе законов Фурье и Ньютона;
- 2) описать поведение макроскопических переменных в явлениях, которые быстро изменяются в пространстве и во времени, когда классическое континуальное описание перестает быть справедливым (в пограничных слоях, ударных волнах и т. д.);
- 3) выразить в явном виде коэффициенты переноса через молекулярные характеристики.

К сожалению, решение уравнения Больцмана представляет чрезвычайно трудную задачу. Что касается первого пункта, то здесь достигнуто достаточно хорошее понимание, однако можно задать прагматический вопрос: стоит ли разрабатывать столь громоздкую математическую теорию лишь для того, чтобы подтвердить наблюдения, сделанные более чем сто лет назад, а именно то, что классическая гидродинамика правильно описывает медленно изменяющиеся явления? Второй пункт в большей степени заслуживает внимания, однако его исследование связано с весьма значительными трудностями и в этом направлении мало что сделано; эта довольно специфическая проблема здесь не рассматривается ¹⁾. Несомненно, третий пункт является чрезвычайно важным, однако мы уже пришли к выводу, что коэффициенты переноса можно вычислить также при помощи более простой линеаризованной теории.

Учитывая эти замечания, можно утверждать, что, конечно, можно добиться некоторых успехов в исследовании нелинейного уравнения Больцмана и что оно, в частности, приводит к явным выражениям для коэффициентов переноса, которые тождественны выражениям, полученным в следующей главе из линеаризованного уравнения Больцмана.

Тем не менее возможность решения нелинейного уравнения Больцмана даже в ограниченном смысле, несомненно, является одним из значительных достижений неравновесной статистической механики, и было бы несправедливо полностью игнорировать эту возможность. Поэтому мы попытаемся дать представление о результатах этого направления и приведем литературу, в которой имеется более подробное изложение ²⁾.

¹⁾ См. работу Черчиньяни [11].

²⁾ Стандартным учебником до сих пор остается книга Чепмена и Каулинга [12]. Более современное изложение содержится в книгах Черчиньяни [11], Уленбека и Форда [81] и Харриса [44].

7.1. Принцип Гильберта и нормальные решения ¹⁾

Гильберт доказал следующий результат.

Если уравнение Больцмана можно записать в виде

$$\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\delta} J(f_1, f_1) \quad (\delta \ll 1) \quad (\text{IV.167})$$

и если его решение можно представить в виде ряда

$$f_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f_1^{(n)}, \quad (\text{IV.168})$$

то это решение единственным образом определяется его пятью моментами $\rho(\mathbf{r}; 0)$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}; 0)$ и $T(\mathbf{r}; 0)$, известными при $t = 0$.

Анализируя оба допущения «если» в этом утверждении, мы приходим к выводу, что его едва ли можно назвать теоремой: постановка задачи о нахождении решения уравнения Больцмана является вполне определенной, а нам нужно найти условия, при которых высказанное утверждение выполняется с $\delta = 1$. Однако, как будет видно позднее, результат Гильберта подсказывает нам то, что имеет место в общем случае.

Подставляя разложение (IV.168) в уравнение (IV.167) и объединяя члены с одинаковыми степенями δ , получим следующую цепочку уравнений для функций $f_1^{(n)}$:

$$J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) = 0, \quad (\text{IV.169})$$

$$\partial_t f_1^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = 2J(f_1^{(1)}, f_1^{(0)}) \quad (\text{IV.170})$$

и при $n \geq 1$

$$\partial_t f_1^{(n-1)} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(n-1)}}{\partial \mathbf{r}} - \sum_{n'=1}^{n-1} J(f_1^{(n-n')}, f_1^{(n')}) = 2J(f_1^{(n)}, f_1^{(0)}), \quad (\text{IV.171})$$

при выводе которой использовалось свойство симметрии (IV.90).

Из уравнения (IV.168) следуют аналогичные разложения для моментов ρ , $\mathbf{u}$, T , или, в условных обозначениях, для величин ρ_α , определяемых как

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}; t) = \begin{pmatrix} \rho(\mathbf{r}; t) \\ \rho(\mathbf{r}; t) \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) \\ \rho(\mathbf{r}; t) \left[\frac{u^2(\mathbf{r}; t)}{2} + e(\mathbf{r}; t) \right] \end{pmatrix} \quad (\alpha = 1, \dots, 5) \quad (\text{IV.172})$$

и удовлетворяющих условиям

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}; t) = m \int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \psi_\alpha(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (\text{IV.173})$$

¹⁾ При первом чтении разд. 7.1 и 7.2 можно опустить.

Таким образом,

$$\rho_\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \rho_\alpha^{(n)}, \quad (\text{IV.174})$$

где

$$\rho_\alpha^{(n)} = m \int f_1^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \psi_\alpha(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (\text{IV.175})$$

Согласно теореме, доказанной вслед за соотношением (IV.102), функция $f_1^{(0)}$ является максвелловским распределением (IV.106), в котором параметры, обозначаемые теперь через $n^{(0)}$, $\mathbf{u}^{(0)}$ и $T^{(0)}$, являются пока произвольными; тогда соответствующие параметры $\rho_\alpha^{(0)}$ даются выражениями

$$\begin{aligned} \rho_1^{(0)} &= mn^{(0)}(\mathbf{r}; t), \\ \rho_i^{(0)} &= mn^{(0)}(\mathbf{r}; t) u_i^{(0)}(\mathbf{r}; t) \quad (i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z), \\ \rho_5^{(0)} &= n^{(0)}(\mathbf{r}; t) \left[\frac{m u^{(0)}(\mathbf{r}; t)^2}{2} + \frac{3k_B T^{(0)}(\mathbf{r}; t)}{2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.176})$$

Если функция $f_1^{(0)}$ известна, то (IV.170) является неоднородным *линейным* интегральным уравнением для функции $f_1^{(1)}$. Мы не собираемся детально исследовать это уравнение, так как аналогичные уравнения рассматриваются в гл. V. На данном этапе нам нужны лишь следующие свойства.

1. Неоднородное линейное уравнение для неизвестной функции φ ,

$$L\varphi = h, \quad (\text{IV.177})$$

где L — эрмитов оператор и h — известная функция, имеет решение тогда и только тогда, когда функция h ортогональна к решениям φ_α однородного уравнения, т. е. когда

$$\int \varphi_\alpha(\mathbf{v}) h(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 0. \quad (\text{IV.178})$$

Тогда общее решение имеет вид

$$\varphi = \varphi^{\text{частн}} + \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \varphi_{\alpha}, \quad (\text{IV.179})$$

где $\varphi^{\text{частн}}$ — произвольное частное решение уравнения (IV.177) и γ_{α} — произвольные постоянные. Эту фундаментальную теорему математического анализа можно найти во многих учебниках по математике ¹⁾.

2. Линейный оператор $J(\dots, f_1^{(0)})$ неэрмитов, однако он становится эрмитовым при умножении его на $(f_1^{(0)})^{-1}$; кроме того, независимые решения однородного уравнения

$$(f_1^{(0)})^{-1} J(\varphi_{\alpha}, f_1^{(0)}) = 0 \quad (\text{IV.180})$$

¹⁾ См., например, [19].

можно записать через инварианты столкновений ψ_α в виде

$$\varphi_\alpha = m\psi_\alpha f_1^{(0)} \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (\text{IV.181})$$

Мы докажем это свойство в гл. V ¹⁾.

Следовательно, нетривиальное решение уравнения (IV.170) существует тогда и только тогда, когда удовлетворяются условия разрешимости

$$\int m\psi_\alpha(\mathbf{v}) \left[\partial_t f_1^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} \right] d\mathbf{v} = 0, \quad (\text{IV.182})$$

которые полностью определяют моменты, так как, вычисляя интегралы, мы видим, что равенство (IV.182) может быть переписано в виде

$$\partial_t \rho_\alpha^{(0)} = D_\alpha^{(0)}(\{\rho_\beta^{(0)}\}). \quad (\text{IV.183})$$

Здесь $D_\alpha^{(0)}$ — нелинейные операторы, соответствующие уравнениям идеальной жидкости, которые следуют из (IV.127), (IV.132) и (IV.136), если положить $\mathbf{j}_Q = 0$ и $\mathbf{P}' = 0$:

$$D_1^{(0)}(\{\rho_\beta^{(0)}\}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho^{(0)} \mathbf{u}^{(0)},$$

$$D_i^{(0)}(\{\rho_\beta^{(0)}\}) = -\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot [\rho^{(0)} \mathbf{u}^{(0)} \mathbf{u}^{(0)} + p^{(0)} \mathbf{U}] \right)_i \quad (i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z),$$

$$D_5^{(0)}(\{\rho_\beta^{(0)}\}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\rho^{(0)} \mathbf{u}^{(0)} \left(\frac{u^{(0)2}}{2} + e^{(0)} + \frac{p^{(0)}}{\rho^{(0)}} \right) \right], \quad (\text{IV.184})$$

где

$$p^{(0)} = \frac{2\rho^{(0)}e^{(0)}}{3}. \quad (\text{IV.185})$$

Следовательно, из условий разрешимости уравнения для $f_1^{(1)}$ определяются параметры функции $f_1^{(0)}$ и следует, что соответствующие моменты $\rho_\alpha^{(0)}$ подчиняются уравнениям идеальной жидкости. В то же время из (IV.179) вытекает, что

$$f_1^{(1)} = f_1^{(1) \text{ частн}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) + \sum_{\alpha=1}^5 \gamma_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}; t) m\psi_\alpha(\mathbf{v}) f_1^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \quad (\text{IV.186})$$

и, по крайней мере в принципе, единственными неизвестными в этой формуле являются пять новых параметров $\gamma_\alpha^{(1)}$.

Эти результаты служат исходной точкой циклического процесса: из условий разрешимости уравнения для функции $f_1^{(n+1)}$ определяются коэффициенты $\gamma_\alpha^{(n)}$ или вследствие (IV.175) —

¹⁾ В самом деле, используя (IV.89), (IV.93) и (IV.106), легко проверить, что функции φ_α удовлетворяют соотношению (IV.180); однако требуется еще доказать, что они являются единственными решениями.

соответствующие параметры $\rho_\alpha^{(n)}$. Эти условия записываются в виде уравнений в частных производных:

$$\partial_t \rho_\alpha^{(n)} = \dots, \quad (\text{IV.187})$$

содержащих в правых частях лишь параметры $\rho_\alpha^{(n')}$ с $n' \leq n$. Решение этих уравнений единственным образом определяет функцию $f_1^{(n)}$.

Чтобы получить результат Гильберта, заметим, что при $t = 0$ можно выбрать параметры $\rho_\alpha^{(n)}$ таким образом, что

$$\rho_\alpha^{(n)}(\mathbf{r}; 0) = \rho_\alpha(\mathbf{r}; 0) \delta_{n0}. \quad (\text{IV.188})$$

Решая уравнения (IV.187) с этими начальными условиями, найдем, что функции $f_1^{(n)}$ ($n = 1, 2, \dots$) зависят только от $\rho_\alpha(\mathbf{r}; 0)$.

Это формальное доказательство приводит к ряду вопросов как физического, так и математического характера. Прежде всего исследуем смысл малости параметра δ . Для этого произведем оценку интеграла столкновений, исходя из соображений размерности:

$$\begin{aligned} J(f_1, f_1) &= \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d\Omega \approx \\ &\approx n r_0^2 \langle v \rangle (f_1 - f_1^{(0)}). \end{aligned} \quad (\text{IV.189})$$

Здесь использовался тот факт, что $\sigma(\chi; g) \approx r_0^2$, т. е. σ порядка квадрата характерного радиуса действия сил; мы также выбрали для оценки величины g типичное значение тепловой скорости $\langle v \rangle \approx \sqrt{k_B T/m}$ и использовали результат, согласно которому интеграл J обращается в нуль при подстановке в него любого локально равновесного распределения $f_1^{(0)}$.

Будем исходить из начального распределения $f_1(\mathbf{r}; \mathbf{v}; 0)$, которое медленно изменяется в пространстве. Из оценки

$$\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \approx n r_0^2 \langle v \rangle (f_1 - f_1^{(0)}) \quad (\text{IV.190})$$

следует, что при временах $t < \tau_{\text{рел}}$, где

$$\tau_{\text{рел}} \approx (n r_0^2 \langle v \rangle)^{-1} \quad (\text{IV.191})$$

— характерное микроскопическое время релаксации, распределение f_1 будет изменяться быстро. Если бы член с градиентом отсутствовал ($\partial f_1 / \partial \mathbf{r} = 0$), то абсолютное равновесие достигалось бы через промежуток времени порядка $\tau_{\text{рел}}$. Тем не менее наличие градиента

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \approx \frac{f_1}{l_h} \quad (\text{IV.192})$$

(где l_h — некоторая макроскопическая длина, характеризующая изменение f_1 в пространстве) не позволяет системе достичь состояния полного равновесия через время порядка времени релаксации;

теперь остается медленная зависимость от времени, характеризуемая масштабом

$$\tau_h \approx \frac{l_h}{\langle v \rangle}. \quad (\text{IV.193})$$

Для описания этого режима введем безразмерные переменные

$$\bar{t} = \frac{t}{\tau_h}, \quad \bar{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{l_h}, \quad \bar{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{v}}{\langle v \rangle} \quad (\text{IV.194})$$

и перепишем (IV.190) в виде

$$\partial_{\bar{t}} f_1 + \bar{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \bar{\mathbf{r}}} = \frac{1}{\delta} (f_1 - f_1^{(0)}), \quad (\text{IV.195})$$

где

$$\delta = \frac{\tau_{\text{рел}}}{\tau_h} \ll 1 \quad (\text{IV.196})$$

— параметр, известный как *число Кнудсена*. Если существенные масштабы измерения величин $\bar{t}$, $\bar{\mathbf{r}}$ и $\bar{\mathbf{v}}$ имеют порядок единицы, то уравнение (IV.195) имеет точно тот вид, который принимается при доказательстве принципа Гильберта.

Этот приближенный анализ позволяет понять происхождение следующего парадокса: почему решение Гильберта уравнения Больцмана зависит лишь от пяти сохраняющихся моментов f_1 , тогда как для точного решения, очевидно, требуется знать полностью функцию f_1 при $t = 0$? Ответ на этот вопрос состоит в том, что принятая в методе Гильберта форма (IV.167) уравнения Больцмана нарушается при малых временах: очень быстрая релаксация к локальному равновесию, которое достигается на временном масштабе $\bar{t} \approx \delta$, но не на масштабе $\bar{t} \approx 1$, не учитывается в рассуждениях Гильберта. Однако при $\delta \rightarrow 0$ локальное равновесие достигается столь быстро, что гидродинамические переменные ρ_α не успевают изменить свои начальные значения; на более поздних интервалах времени становится оправданным разложение Гильберта и, как мы видели, зависимость от времени функции f_1 определяется только изменением локальных параметров $\rho_\alpha^{(n)}(\mathbf{r}; t)$.

Представляется заманчивым, конечно, предположить, что если бы мы не разлагали f_1 в ряд, то результат остался бы тем же, именно при $t \gg \tau_{\text{рел}}$ функция f_1 зависит от времени лишь через пять сохраняющихся моментов¹⁾:

$$f_1 = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v} | \{\rho_\alpha(\mathbf{r}; t)\}). \quad (\text{IV.197})$$

¹⁾ Согласно (IV.170), f_1 зависит от $\{\rho_\alpha(\mathbf{r}; t)\}$ и их градиентов; точнее говоря, f_1 является функционалом величин $\{\rho_\alpha(\mathbf{r}'; t)\}$ при всех $\mathbf{r}'$. Явная зависимость от $\mathbf{r}$, которая была сохранена в (IV.197), отражает этот факт, если мы понимаем ее в операторном смысле; например, $\partial/\partial \mathbf{r}$ является «функцией» переменной $\mathbf{r}$.

Такие решения уравнения Больцмана называются нормальными решениями. Принцип Гильберта существенно опирается на предположение, что такие нормальные решения правильно описывают медленно изменяющиеся неоднородные распределения.

Другой важный вопрос относится к сходимости метода Гильберта; как показывает следующее качественное рассуждение, ответ оказывается весьма обескураживающим. Полагаем, что, суммируя в (IV.174) все члены $\rho_\alpha^{(n)}$, мы получим правильные макроскопические законы гидродинамики для точных переменных ρ_α . Однако мы видели, что в первом приближении значения $\rho_\alpha^{(0)}$ подчиняются уравнениям идеальной жидкости; следовательно, мы пытались получить правильные значения ρ_α с помощью теории возмущений, исходя из приближения идеальной жидкости. В гидродинамике хорошо известно, что такая процедура оказывается незаконной: при сколь угодно малом параметре δ отклонения от законов идеальной жидкости оказываются неаналитическими по δ и, следовательно, их нельзя представить в виде разложения в окрестности $\delta = 0$. В отношении физики эта трудность проявляется в существенном отличии характеристик идеальной жидкости от свойств реальной среды. Математически уравнение Больцмана записывалось в виде

$$\delta \left(\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \right) = J(f_1, f_1), \quad (\text{IV.198})$$

так что производные умножались на малый параметр; такая ситуация известна как задача с *сингулярными возмущениями*, которая не может быть решена при помощи прямых методов теории возмущений [ср., например, решение $f = \exp(-t/\delta) f(0)$ дифференциального уравнения $\delta \partial_t f + f = 0$ с абсурдным результатом $f = \sum_n \delta^n f^{(n)} = 0$, вытекающим из теории возмущений].

Мы не будем задерживаться на обсуждении этих трудных проблем. Метод Гильберта является главным образом формальной конструкцией, которая редко используется в явных вычислениях. Его основное достоинство заключается в том, что он наводит на мысль о возможности существования нормальных решений, которая наиболее полно используется в методе Чепмена—Энскога.

7.2. Схема метода Чепмена—Энскога

Предполагая, что для медленно изменяющихся в пространстве и во времени явлений одночастичная функция распределения имеет нормальный вид (IV.197), из уравнения Больцмана (IV.167) получим

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1}{\partial \rho_\alpha} \partial_t \rho_\alpha + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\delta} J(f_1, f_1), \quad (\text{IV.199})$$

где перед интегралом столкновений снова введен параметр δ^{-1} .

Согласно (IV.125), уравнения сохранения могут быть записаны в виде

$$\partial_t \rho_\alpha = D_\alpha(\{\rho_\beta\}), \quad (\text{IV.200})$$

где нелинейный оператор D_α определяется соотношением

$$D_\alpha(\{\rho_\beta\}) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot m \int \psi_\alpha(\mathbf{v}) \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v} | \{\rho_\beta(\mathbf{r}; t)\}) d\mathbf{v}. \quad (\text{IV.201})$$

Следовательно, (IV.199) эквивалентно уравнению

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1}{\partial \rho_\alpha} D_\alpha(\{\rho_\beta\}) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\delta} J(f_1, f_1), \quad (\text{IV.202})$$

в котором явная зависимость от времени отсутствует! Эта зависимость полностью определяется уравнениями (IV.200).

Теперь снова рассмотрим разложение

$$f_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f_1^{(n)}, \quad (\text{IV.203})$$

однако в противоположность методу Гильберта переменные ρ_α не разлагаются в ряды: мы полностью сохраняем зависимость этих моментов от δ [$\rho_\alpha = \rho_\alpha(\delta)$] и формально рассматриваем их как величины порядка единицы¹⁾. Целью этих предположений является устранение трудностей, упомянутых в разд. 7.1, т. е. сингулярного характера возмущения при разложениях гидродинамических переменных по степеням δ . Тогда функция $f_1^{(0)}$, которая является единственным членом порядка единицы в (IV.203), полностью определяет переменные ρ_α :

$$\rho_\alpha = m \int \psi_\alpha f_1^{(0)} d\mathbf{v} \quad (\text{IV.204})$$

и

$$0 = m \int \psi_\alpha f_1^{(n)} d\mathbf{v} \quad (n \geq 1). \quad (\text{IV.205})$$

Из этих условий следует, что функции $f_1^{(n)}$ сильно зависят от $\rho_\alpha(\delta)$; таким образом, (IV.203) является существенно нетривиальным разложением, в котором

$$f_1^{(n)} = f_1^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{v} | \{\rho_\alpha(\delta)\}).$$

Кроме того, предполагается, что, хотя решения $\rho_\alpha(\mathbf{r}; t)$ неаналитичны по δ , сами уравнения сохранения могут быть записаны в виде аналитических разложений, т. е.

$$D_\alpha(\{\rho_\beta\}) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n D_\alpha^{(n)}(\{\rho_\beta\}). \quad (\text{IV.206})$$

¹⁾ Разумеется, нет никаких противоречий в том, что переменные ρ_α предполагаются величинами порядка единицы, однако все еще зависят от δ . Например, функция $\exp(-\sqrt{\delta})$ неаналитически зависит от δ , однако имеет порядок единицы при конечных δ .

Согласно определению (IV.201), можно считать, что

$$D_{\alpha}^{(n)}(\{\rho_{\beta}\}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot m \int \psi_{\alpha} \mathbf{v} f_1^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{v} | \{\rho_{\alpha}(\mathbf{r}; t)\}) d\mathbf{v}. \quad (\text{IV.207})$$

В принципе возможно и другое определение этих величин, однако позднее мы увидим, что лишь такое определение приводит к согласованной теории.

Подставляя (IV.203) и (IV.206) в (IV.202) и объединяя члены при одинаковых степенях δ , приходим к следующей системе уравнений:

$$J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) = 0 \quad (\text{порядок } \delta^{-1}); \quad (\text{IV.208})$$

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \rho_{\alpha}} D_{\alpha}^{(0)}(\{\rho_{\beta}\}) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = 2J(f_1^{(1)}, f_1^{(0)}) \quad (\text{порядок } \delta^0); \quad (\text{IV.209})$$

$$\begin{aligned} \sum_{n'=0}^{n-1} \sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1^{(n')}}{\partial \rho_{\alpha}} D_{\alpha}^{(n-n'-1)}(\{\rho_{\beta}\}) - \sum_{n'=1}^{n-1} J(f_1^{(n')}, f_1^{(n-n')}) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(n-1)}}{\partial \mathbf{r}} = \\ = 2J(f_1^{(n)}, f_1^{(0)}) \quad (\text{порядок } \delta^{n-1}, n > 1). \end{aligned} \quad (\text{IV.210})$$

Суммируя эти уравнения по n , приходим, очевидно, к исходному уравнению, как и в методе Гильберта. Однако физическое и математическое содержание данной теории существенно отличается от метода Гильберта.

Рассмотрим порядок δ^{-1} , известный как *первое приближение метода Чепмена—Энскога*; решение уравнения (IV.208) является максвелловским распределением (IV.106), однако условия (IV.204) полностью определяют параметры n , u , T через моменты ρ_{α} , введенные в (IV.173):

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}; t) = \frac{\rho_1(\mathbf{r}; t)}{m}, \quad u_i(\mathbf{r}; t) = \frac{\rho_i(\mathbf{r}; t)}{\rho_1(\mathbf{r}; t)} \quad (i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z) \\ k_B T(\mathbf{r}; t) = \frac{2m}{3} \left(\frac{\rho_5(\mathbf{r}; t)}{\rho_1(\mathbf{r}; t)} - \frac{\sum_{i=2,3,4} \rho_i^2(\mathbf{r}; t)}{2\rho_1^2(\mathbf{r}; t)} \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.211})$$

Кроме того, используя (IV.207), легко проверить, что нелинейные операторы $D_{\alpha}^{(0)}$ точно совпадают с операторами Эйлера (IV.184), которые действуют теперь на полные моменты ρ_{α} .

В следующем порядке, соответствующем *второму приближению Чепмена—Энскога*, нужно решить линейное неоднородное интегральное уравнение (IV.209). Однако здесь, казалось бы, возникает трудность: в то время как метод Гильберта позволял выбирать моменты $\rho_{\alpha}^{(0)}$ так, чтобы удовлетворялись условия разрешимости этого уравнения, теперь мы не располагаем такой свободой выбора параметров, так как левая часть (IV.209) однозначно определяется первым приближением. Тем не менее, как сейчас будет доказано,

из определения (IV.207) для δ -разложения уравнений сохранения автоматически следуют условия разрешимости.

Докажем несколько более общее утверждение: если все функции $f_1^{(m)}$ ($m < n$) уже определены, то удовлетворяется условие разрешимости интегрального уравнения для $f_1^{(n)}$, которое в соответствии с (IV.178), (IV.181) и (IV.210) записывается в виде

$$m \int \psi_{\alpha'} \left[\sum_{n'=0}^{n-1} \sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1^{(n')}}{\partial \rho_{\alpha}} D_{\alpha}^{(n-n'-1)} (\{\rho_{\beta}\}) - \right. \\ \left. - \sum_{n'=1}^{n-1} J(f_1^{(n')}, f_1^{(n-n')}) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1^{(n-1)}}{\partial \mathbf{r}} \right] d\mathbf{v} = 0 \quad (\alpha' = 1, \dots, 5); \quad (\text{IV.212})$$

кроме того, решение $f_1^{(n)}$ единственно.

Интеграл от второго слагаемого внутри скобок в (IV.212) обращается в нуль вследствие соотношений (IV.92) и (IV.93); интеграл от первого слагаемого можно преобразовать следующим образом:

$$m \int \psi_{\alpha'} \sum_{n'=0}^{n-1} \sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f_1^{(n')}}{\partial \rho_{\alpha}} D_{\alpha}^{(n-n'-1)} d\mathbf{v} = \\ = \sum_{n'=0}^{n-1} \sum_{\alpha=1}^5 D_{\alpha}^{(n-n'-1)} \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} m \int \psi_{\alpha'} f_1^{(n')} d\mathbf{v} = \\ = \sum_{n'=0}^{n-1} \sum_{\alpha=1}^5 D_{\alpha}^{(n-n'-1)} \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} \rho_{\alpha} \delta_{n',0} = D_{\alpha'}^{(n-1)}, \quad (\text{IV.213})$$

где были использованы равенства (IV.204) и (IV.205). Таким образом, (IV.212) становится тождеством, согласно (IV.207); следовательно, это определение является необходимым условием применимости данного метода. Кроме того, пять произвольных постоянных в решении $f_1^{(n)}$ вида (IV.186) однозначно определяются из условий (IV.205). Так как, согласно (IV.211), функция $f_1^{(0)}$ полностью известна, по индукции установим, что вся эта процедура является согласованной.

Отличие от метода Гильберта заключается в том, что если мы обрываем цепочку (IV.208)—(IV.210), ограничиваясь некоторым заданным порядком δ^{n-1} , то макроскопические переменные удовлетворяют уравнениям, которые справедливы до порядка δ^n , а это более важно, чем иметь решения, справедливые в этом порядке приближения. Естественнo, что в первом приближении не появляется ничего нового, так как мы просто снова приходим к уравнениям гидродинамики идеальной жидкости; однако во втором приближении получаются уравнения гидродинамики реальной

жидкости, т. е. с учетом вязкости (закон Ньютона) и теплопроводности (закон Фурье) с явным определением кинетических коэффициентов. В самом деле, согласно (IV.184), левая часть уравнения (IV.209) пропорциональна градиенту ρ_α ; вследствие линейности уравнения функция $f_1^{(1)}$ характеризуется этим же свойством и в соответствии с (IV.207)

$$D_\alpha^{(1)} \sim \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho_\beta, \quad (\text{IV.214})$$

что в точности совпадает с видом диссипативных членов в макроскопических уравнениях, т. е. в правых частях уравнений (IV.152) и (IV.153). Конечно, чтобы получить явные выражения для операторов $D_\alpha^{(1)}$, необходимо проделать определенные вычисления, и некоторые из них схематически излагаются ниже. Поступая аналогичным образом, при $n = 2$ (в третьем приближении Чепмена—Энскога) получим уточненный вариант континуальной гидродинамики с дополнительными диссипативными членами $D_\alpha^{(2)}$, пропорциональными величинам вида

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho_\beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho_{\beta'} \right) \text{ и } \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho_\beta \right). \quad (\text{IV.215})$$

Так как теперь появляются члены более высокого порядка по градиентам, это новое описание (так называемые *уравнения Барнета*), по-видимому, применимо к быстро изменяющимся явлениям в большей степени, чем классическая гидродинамика; к сожалению, мало что известно относительно сходимости метода Чепмена—Энскога.

Если нам нужно использовать в явной форме решения ρ_α в n -м приближении, то знание $(n - 1)$ -го приближения не приведет к каким-либо упрощениям, так как придется вновь решать нелинейные уравнения гидродинамики; например, уже упоминалось, что уравнения гидродинамики идеальной жидкости и уравнения гидродинамики реальной жидкости приводят к совершенно различным решениям. Однако это замечание носит лишь академический характер, так как с увеличением порядка приближения (уже при $n \geq 2$!) явные вычисления в методе Чепмена—Энскога становятся чрезвычайно громоздкими и в общем случае приходится удовлетворяться лишь определением структуры макроскопических уравнений: их решение является особой задачей и рассматривается в классической гидродинамике.

Рассмотрим несколько подробнее случай $n = 1$. Прежде всего перепишем (4.209) в виде

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \rho_\alpha} \left[D_\alpha^{(0)}(\{\rho_\beta\}) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \mathbf{r}} \right] = \frac{2}{f_1^{(0)}} J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}), \quad (\text{IV.216})$$

где мы использовали тот факт, что $f_1^{(0)}$ зависит от $\mathbf{r}$ лишь через ρ_α . Кроме того, это уравнение было записано в такой форме, что оператор столкновений становится эрмитовым [см. замечание 2 после формулы (IV.179)].

В соответствии с определением (IV.106) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial n} &= \frac{1}{n(\mathbf{r}; t)}, & \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial u_i} &= \frac{m\xi_i}{k_B T(\mathbf{r}; t)}, \\ \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial T} &= \frac{1}{T(\mathbf{r}; t)} \theta^K(\mathbf{r}; t), \end{aligned} \quad (\text{IV.217})$$

где использовались обозначения (IV.130) и сокращенная запись

$$\theta^K(\mathbf{r}; t) = \left(\frac{m\xi^2}{2k_B T(\mathbf{r}; t)} - \frac{3}{2} \right). \quad (\text{IV.218})$$

Тогда, используя равенства (IV.211) и правила дифференцирования сложной функции, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \rho_1} &= \frac{1}{\rho} \left[1 - \frac{m\xi \cdot \mathbf{u}}{k_B T} + \theta^K \left(\frac{mu^2}{3k_B T} - 1 \right) \right], \\ \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \rho_i} &= \frac{m}{\rho k_B T} \left(\xi_i - \frac{2\theta^K u_i}{3} \right), \\ \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \rho_5} &= \frac{2m\theta^K}{3\rho k_B T}, \end{aligned} \quad (\text{IV.219})$$

где опущены аргументы $(\mathbf{r}; t)$ гидродинамических переменных.

Подставим теперь (IV.219) в левую часть уравнения (IV.216) и воспользуемся выражениями (IV.184) для операторов $D_\alpha^{(0)}$. Полученное при этом громоздкое выражение существенно упрощается после алгебраических преобразований; конечный результат имеет вид ¹⁾

$$\begin{aligned} \frac{2}{f_1^{(0)}} J(f_1^{(1)}, f_1^{(0)}) &= \sum_{i, j = (x, y, z)} \frac{m}{k_B T} \left(\xi_i \xi_j - \frac{\xi^2}{3} \delta_{ij} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) + \\ &+ \sum_{j=x, y, z} \frac{1}{T} \xi_j \left(\frac{m\xi^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial r_j}. \end{aligned} \quad (\text{IV.220})$$

Как показано в гл. V, линейный оператор столкновений в левой части этого уравнения, выраженный через переменную ξ , является изотропным; следовательно, решение $f_1^{(1)}$ характеризуется той же симметрией по переменной ξ , что и правая часть уравнения, и может быть записано в виде

$$\begin{aligned} f_1^{(1)} &= f_1^{(0)} \left[\sum_{i, j=x, y, z} \frac{m}{k_B T} \bar{A}(\xi) \left(\xi_i \xi_j - \frac{\xi^2}{3} \delta_{ij} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) + \right. \\ &\left. + \sum_{j=x, y, z} \frac{1}{T} \xi_j \bar{B}(\xi) \left(\frac{m\xi^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial r_j} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.221})$$

Для явного вычисления скаляров $\bar{A}$ и $\bar{B}$, которые зависят только от $\xi = |\xi|$, требуется более детальный анализ; однако с помощью этих формальных резуль-

¹⁾ На этом уравнении легко продемонстрировать выполнение условий разрешимости (IV.212) с $n = 1$.

татов уже теперь можно убедиться, что условия ортогональности (IV.205) удовлетворяются.

Подставляя (IV.221) в (IV.207) с $n = 1$ и используя симметрию подынтегральных выражений по угловым переменным, можно получить

$$\begin{aligned}
 D_1^{(1)} &= 0, \\
 D_i^{(1)} &= \sum_{j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \eta \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2}{3} \delta_{ij} \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \right] \quad (i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z) \\
 D_5^{(1)} &= \sum_{j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \kappa \frac{\partial T}{\partial r_j} + \sum_{i, j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \eta \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2}{3} \delta_{ij} \left(\sum_{l=x, y, z} \frac{\partial u_l}{\partial r_l} \right) \right] u_i, \quad (IV.222)
 \end{aligned}$$

где величины

$$\eta = - \frac{m^2}{k_B T} \int \xi_i^2 \xi_j^2 \bar{A}(\xi) f_1^{(0)} d\xi \quad (IV.223)$$

(не зависит от частных значений индексов $i \neq j \in x, y, z$) и

$$\kappa = - \frac{m^2}{k_B T^2} \int \xi_i^2 \frac{\xi^2}{2} \left(\frac{\xi^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) \bar{B}(\xi) f_1^{(0)} d\xi \quad (IV.224)$$

(не зависит от значения индекса i) являются соответственно коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности разреженного газа. Таким образом, мы снова получили известные макроскопические уравнения (IV.152)—(IV.154), а также явные выражения для η и κ , и установили тот факт, что коэффициент объемной вязкости равен нулю.

Мы не будем заниматься вычислением функций $\bar{A}$ и $\bar{B}$ и свойствами симметрии, приводящими к соотношениям (IV.223) и (IV.224), так как аналогичные вопросы подробно исследуются в следующей главе.

V

Линеаризованное уравнение Больцмана

1. ЛИНЕАРИЗОВАННЫЙ ОПЕРАТОР СТОЛКНОВЕНИЙ

Рассмотрим случай, когда газ лишь слабо возмущен относительно состояния равновесия. В этом случае

$$f_1 = f_1^{\text{равн}} + \delta f_1, \quad \frac{|\delta f_1|}{f_1^{\text{равн}}} \ll 1. \quad (\text{V.1})$$

Используя условие $J(f_1^{\text{равн}}, f_1^{\text{равн}}) = 0$ и свойство симметрии (IV.90), из уравнения Больцмана (IV.74) получим (в отсутствие внешних сил)

$$\partial_t \delta f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \delta f_1}{\partial \mathbf{r}} = n C \delta f_1, \quad (\text{V.2})$$

в первом порядке по δf_1 . Здесь

$$\begin{aligned} C \delta f_1 &= \frac{2}{n} J(\delta f_1, f_1^{\text{равн}}) = \\ &= \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g [\delta f_1' \varphi_{1,1}^{\text{равн}'} + \varphi_{1,1}^{\text{равн}'} \delta f_1' - \\ &\quad - \delta f_1 \varphi_{1,1}^{\text{равн}} - \varphi_{1,1}^{\text{равн}} \delta f_1] d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Это соотношение, записанное в тех же обозначениях, что и (IV.76), определяет *линеаризованный оператор столкновений Больцмана* C через максвелловское распределение по скоростям

$$\varphi_1^{\text{равн}} = \frac{f_1^{\text{равн}}}{n} = \frac{1}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{V.4})$$

Используя равенство $\varphi_{1,1}^{\text{равн}'} \varphi_{1,1}^{\text{равн}'} = \varphi_{1,1}^{\text{равн}} \varphi_{1,1}^{\text{равн}}$, получим эквивалентное выражение

$$\begin{aligned} C \delta f_1 &= \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \varphi_1^{\text{равн}} \varphi_{1,1}^{\text{равн}} \times \\ &\times \left[\left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)' + \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_{1,1}^{\text{равн}}} \right)' - \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) - \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_{1,1}^{\text{равн}}} \right) \right] d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{V.5})$$

Исследование линейного оператора C значительно проще, чем нелинейного интеграла столкновений Больцмана, и решения уравнения (V.2) хорошо изучены. Рассмотрим сначала некоторые свойства оператора C .

Как следствие соотношений (IV.91) и (IV.92), для двух произвольных функций k и h имеем

$$\int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} k(v)^* C h(v) dv = -\frac{1}{4} \int dv dv_1 \int \sigma(\chi; g) g \varphi_1^{\text{равн}} \varphi_{1,1}^{\text{равн}} \times \\ \times \left[\left(\frac{k}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)' + \left(\frac{k}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)'_1 - \left(\frac{k}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) - \left(\frac{k}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)_1 \right]^* \times \\ \times \left[\left(\frac{h}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)' + \left(\frac{h}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)'_1 - \left(\frac{h}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) - \left(\frac{h}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)_1 \right] d\Omega. \quad (\text{V.6})$$

В соответствии с этим свойством в рассматриваемом случае полезно использовать абстрактное гильбертово пространство, введенное в разд. 3.2 гл. II. Если определить скалярное произведение как

$$\langle k | h \rangle = \int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} k^*(v) h(v) dv, \quad (\text{V.7})$$

то соотношение (V.6) показывает, что C — эрмитов оператор, т. е.

$$\langle k | C | h \rangle = \langle h | C | k \rangle^*. \quad (\text{V.8})$$

Следовательно, собственные значения λ_j^0 задачи

$$nC | \phi_j^0 \rangle = \lambda_j^0 | \phi_j^0 \rangle \quad (\text{V.9})$$

являются вещественными. Более того, выполняется соотношение

$$\langle h | C | h \rangle \leq 0, \quad (\text{V.10})$$

так как подынтегральная функция в (V.6) при $k = h$ становится неотрицательной; аналогичное неравенство выполняется для собственных значений:

$$\lambda_j^0 = \frac{\langle \phi_j^0 | nC | \phi_j^0 \rangle}{\langle \phi_j^0 | \phi_j^0 \rangle} \leq 0. \quad (\text{V.11})$$

Из (V.6) снова следует, что знак равенства возможен только тогда, когда функция $(\phi_j^0 / \varphi_1^{\text{равн}})$ является инвариантом столкновений¹⁾. Таким образом, оператор C имеет пять и только пять собственных функций, принадлежащих нулевому собственному значению. Обозначим их через ϕ_α^0 ($\alpha \in 1, \dots, 5$). Они таковы, что отношения

¹⁾ Это свойство, так же как и соотношение (V.6), остается справедливым, если полный интеграл столкновений Больцмана линеаризуется относительно локально равновесного распределения; тем самым доказано утверждение 2 из гл. IV, стр. 120.

$(\phi_\alpha^0/\varphi_1^{\text{равн}})$ являются линейными комбинациями величин $1, \mathbf{v}, v^2$. Используя условие ортогональности

$$\langle \phi_j^0 | \phi_{j'}^0 \rangle = \delta_{jj'}, \quad (\text{V.12})$$

легко получить явные выражения для этих функций:

$$\begin{aligned} \phi_1^0(\mathbf{v}) &= \varphi_1^{\text{равн}}(v), \\ \phi_i^0(\mathbf{v}) &= \frac{v_i}{\sqrt{k_B T/m}} \varphi_1^{\text{равн}}(v) \quad (i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z), \\ \phi_5^0(\mathbf{v}) &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \varphi_1^{\text{равн}}(v). \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

Несколько ниже будут рассматриваться другие собственные функции и собственные значения с $j \notin \{\alpha\}$. Пока предположим, что спектр собственных значений ϕ_j^0 является дискретным и что функции ϕ_j^0 образуют полный базис в рассматриваемом гильбертовом пространстве, так что

$$\sum_j \phi_j^0(\mathbf{v})^* \phi_j^0(\mathbf{v}') = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}') \varphi_1^{\text{равн}}(v) \quad (\text{V.14a})$$

или в формальной записи

$$\sum_j |\phi_j^0\rangle \langle \phi_j^0| = 1. \quad (\text{V.14b})$$

Тогда решение линеаризованного уравнения Больцмана для пространственно однородной системы становится тривиальным. Из соотношения

$$\partial_t \delta f_1 = n C \delta f_1 \quad (\text{V.15})$$

получим, что

$$\delta f_1(\mathbf{v}; t) = \sum_j c_j^0 \phi_j^0(\mathbf{v}) \exp(\lambda_j^0 t), \quad (\text{V.16})$$

где

$$c_j^0 = \langle \phi_j^0 | \delta f_1(0) \rangle = \int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} \phi_j^0(\mathbf{v})^* \delta f_1(\mathbf{v}; 0) d\mathbf{v}. \quad (\text{V.17})$$

Напомним, что аналогичный расчет приведен в соотношении (II.82).

В пределе $t \rightarrow \infty$ все слагаемые с $j \notin \{\alpha\}$ экспоненциально стремятся к нулю и, следовательно,

$$\delta f_1 = \sum_{\alpha=1}^5 c_\alpha^0 \phi_\alpha^0(\mathbf{v}). \quad (\text{V.18})$$

Легко проверить, что (V.18) есть просто член первого порядка в разложении выражения

$$\bar{f}_1^{\text{равн}} = (n + \delta n) \left[\frac{m}{2\pi k_B (T + \delta T)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{m(\mathbf{v} - \delta \mathbf{u})^2}{2k_B (T + \delta T)} \right] \quad (\text{V.19})$$

в ряд по степеням δn , δT и δu ; эти параметры полностью определяются начальным условием; например,

$$\delta n = \int \delta f_1(v; 0) dv. \quad (V.20)$$

Таким образом, и здесь имеет место явление, которое уже обсуждалось в связи с принципом Гильберта: произвольное однородное отклонение от равновесного состояния экспоненциально стремится к новому равновесному состоянию, которое полностью определяется пятью сохраняющимися моментами этого распределения.

Хотя задача на собственные значения (V.9) играет важную роль при рассмотрении многих вопросов, величины ϕ_j^0 и λ_j^0 остаются фактически неизвестными. Тем не менее можно использовать тот факт, что C — изотропный оператор в пространстве скоростей (т. е. он коммутирует с операторами вращения, определенными в этом пространстве), и записать собственные функции в виде

$$\phi_j^0(v) \equiv \phi_{rlm}^0(v) = \phi_{rl}(v) Y_{lm}(\vartheta_v, \Phi_v), \quad (V.21)$$

так что собственные значения λ_{rl}^0 зависят только от r и l . Здесь $Y_{lm}(\vartheta_v, \Phi_v)$ — сферические гармоники, являющиеся функциями полярных углов ϑ_v и Φ_v вектора v относительно произвольно выбранного направления; функция $\phi_{rl}(v)$ зависит только от l (но не от m) и модуля вектора v и характеризуется дополнительным индексом r .

Для дальнейших применений напомним, что сферические гармоники определяются соотношениями ¹⁾

$$Y_{lm} = a_{lm} P_l^{lm}(\cos \vartheta_v) e^{im\Phi_v} (-l \leq m \leq l, l \text{ и } m \text{ — целые}), \quad (V.22)$$

где P_l^{lm} — присоединенный полином Лежандра и a_{lm} — нормировочная постоянная, определяемая из условия ортогональности

$$\int_0^\pi d\vartheta_v \sin \vartheta_v \int_0^{2\pi} Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\Phi_v = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (V.23)$$

Интегралы в (V.23) легко вычисляются с помощью соотношений

$$\int_0^{2\pi} e^{i\Phi_v(m-m')} d\Phi_v = 2\pi \delta_{mm'} \quad (V.24)$$

и

$$\int_{-1}^1 P_l^{lm}(x) P_{l'}^{lm}(x) dx = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \delta_{ll'}. \quad (V.25)$$

¹⁾ Дополнительные сведения можно найти, например, в книге Ден нери и Крживицки [19].

Нет необходимости знать явные выражения всех функций P_l^{lm} , за исключением нескольких первых ¹⁾:

$$\begin{aligned} P_0^0(x) &= 1, \\ P_1^0(x) &= x, \\ P_1^1(x) &= (1 - x^2)^{1/2}, \\ P_2^0(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1), \\ P_2^1(x) &= 3x (1 - x^2)^{1/2}, \\ P_2^2(x) &= 3 (1 - x^2). \end{aligned} \quad (\text{V.26})$$

При $j \notin \{\alpha\}$ явные выражения для функций ϕ_{rl} известны только для максвелловских молекул, которым соответствует потенциал отталкивания, пропорциональный r^{-4} . В этом случае, согласно (IV.34) и (IV.39), комбинация

$$\sigma(\chi; g) g \equiv F(\chi) \quad (\text{V.27})$$

не зависит от g . Оператор столкновений принимает вид,

$$\begin{aligned} C\delta f_1 &= \int d\mathbf{v}_1 \int_0^\pi \sin \chi d\chi \int_0^{2\pi} F(\chi) \varphi_1^{\text{равн}} \varphi_{1,1}^{\text{равн}} \times \\ &\times \left[\left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)' + \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)'_i - \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right) - \left(\frac{\delta f_1}{\varphi_1^{\text{равн}}} \right)_i \right] d\Phi \end{aligned} \quad (\text{V.28})$$

и, так как связь между $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}_1$ линейная [см. (IV.73)], оператор C преобразует любую функцию вида

$$\delta f_1 = \varphi_1^{\text{равн}}(v) h_n(v), \quad (\text{V.29})$$

где $h_n(v)$ — полином порядка n , в функцию того же типа. Таким образом, при соответствующем выборе коэффициентов этого полинома можно построить собственные функции вида (V.29) ²⁾. В результате собственные функции ϕ_{rlm}^0 можно записать в виде

$$\begin{aligned} \phi_{rlm}^0 &= A_{rl} \varphi_1^{\text{равн}}(v) S_{l+1/2}^{(r)} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \left(\frac{v}{\sqrt{2k_B T/m}} \right)^l Y_{lm}(\vartheta_v, \Phi_v) \\ &(r = 0, 1, 2, \dots), \end{aligned} \quad (\text{V.30})$$

¹⁾ Легко видеть, что согласно этим определениям, $\phi_1^0, \phi_5^0 \sim Y_{0,0}$, однако функции ϕ_i^0 ($i = 2, 3, 4$), приведенные в (V.13), являются линейными комбинациями функций $Y_{1,m}$. Выбирая в качестве полярной ось x , получим

$$\phi_x^0 \sim Y_{1,0}, \quad \phi_y^0 \sim (Y_{1,1} + Y_{1,-1}), \quad \phi_z^0 \sim (Y_{1,1} - Y_{1,-1}).$$

²⁾ См., например, Вальдман [87].

где $S_l^{(r)}$ — полиномы Сонина (тесно связанные с присоединенными полиномами Лагерра), определяемые формулами

$$S_l^{(r)}(x) = \sum_{j=0}^r \frac{(-1)^j \Gamma(l+r+1)}{\Gamma(l+j+1) (r-j)! j!} x^j \quad (\text{V.31})$$

(здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция). Полиномы Сонина удовлетворяют соотношениям ортогональности

$$\int_0^\infty x^l e^{-x} S_l^{(r)}(x) S_l^{(r')}(x) dx = \frac{\Gamma(r+l+1)}{r!} \delta_{rr'}, \quad (\text{V.32})$$

которые используются при вычислении нормировочной постоянной A_{rl} , определяемой из условия

$$\int \phi_{rlm}^0(\mathbf{v})^* \phi_{r'l'm'}^0(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \delta_{rr'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (\text{V.33})$$

В частности, из (V.31) следует, что

$$S_l^{(0)}(x) = 1, \quad S_l^{(1)}(x) = l+1-x. \quad (\text{V.34})$$

Кроме того, можно доказать, что функции ϕ_{rlm}^0 образуют полный базис.

Собственные значения λ_{rl}^0 имеют вид

$$\begin{aligned} \lambda_{rl}^0 = 2\pi n \int_0^\pi \sin \chi F(\chi) \left[\cos^{2r+l} \frac{\chi}{2} P_l^0 \left(\cos \frac{\chi}{2} \right) + \right. \\ \left. + \sin^{2r+l} \frac{\chi}{2} P_l^0 \left(\sin \frac{\chi}{2} \right) - 1 - \delta_{r0} \delta_{l0} \right] d\chi. \end{aligned} \quad (\text{V.35})$$

Из этой формулы следует, что λ_{00}^0 , λ_{01}^0 и λ_{10}^0 равны нулю и соответствуют пяти инвариантам столкновений. (Напомним, что значение $l=1$ является трехкратно вырожденным.)

До недавнего времени аналогичная задача для немаксвелловских молекул считалась существенно более сложной. В частности, предполагалось, что часть спектра оператора S может быть непрерывной [39]. Однако недавно [65] была доказана сильная теорема, которая значительно упрощает проблему: для потенциалов отталкивания, пропорциональных r^{-n} с $n > 2$ ¹⁾, наряду с другими свойствами было доказано, что спектр оператора S является дискретным и не содержит точек сгущения. Отсюда, в частности, следует, что существует конечное положительное число μ , такое, что

$$\lambda_j^0 < -\mu \quad (j \notin \{\alpha\}) \quad (\text{V.36})$$

¹⁾ Сюда включается предел $n \rightarrow \infty$; записывая $V(r) = V_0 (a/r)^n$, видим, что этому пределу соответствует потенциал жестких сфер диаметром a .

Кроме того, система собственных функций является полной [см. (V.14)]. Используемый при доказательстве этой теоремы математический аппарат выходит за рамки данной книги, однако сама теорема оказывается существенной: она показывает, что явные результаты, полученные для максвелловских молекул, не являются исключительными, а иллюстрируют общие закономерности. В частности, формула (V.36) будет играть существенную роль в дальнейшем изложении и предполагается, что она остается справедливой даже в том случае, если в потенциалах взаимодействия учитываются силы притяжения.

2. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ МОД

Чтобы понять, как из линеаризованного уравнения Больцмана определяются коэффициенты переноса, проанализируем сначала макроскопическое движение, описываемое линеаризованными уравнениями гидродинамики (IV.161)—(IV.163). Исследуем решения этих уравнений в неограниченной области, предполагая, что отклонения макроскопических переменных от равновесных значений стремятся к нулю на больших расстояниях. Тогда можно определить преобразования Фурье этих переменных; например, для массовой плотности имеем

$$\rho_q(t) = \int e^{-iq \cdot r} \delta\rho(r; t) dr. \quad (V.37)$$

Аналогичные формулы можно записать для поля скорости (u_q) и температуры (T_q).

Используя известное правило соответствия $\partial/\partial r \Rightarrow iq$ для преобразования Фурье, из (IV.161)—(IV.163) получим

$$\partial_t \rho_q(t) = -i\rho q \cdot u_q, \quad (V.38a)$$

$$\partial_t u_q(t) = -i\alpha_1 q \rho_q - i\beta_1 q T_q - \nu_1 q^2 u_q - \delta_1 q (q \cdot u), \quad (V.38b)$$

$$\partial_t T_q(t) = -i\mu_1 q \cdot u_q - \xi_1 q^2 T_q, \quad (V.38b)$$

где используются обозначения

$$\alpha_1 = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad \beta_1 = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho, \quad \nu_1 = \frac{\eta}{\rho},$$

$$\delta_1 = \frac{1}{\rho} \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right), \quad \mu_1 = \frac{T}{\rho C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho, \quad \xi_1 = \frac{\kappa}{\rho C_v}. \quad (V.39)$$

Уравнения (V.38) образуют систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которую можно записать в компактной форме

$$\partial_t \Psi_q(t) = M_q \cdot \Psi_q(t), \quad (V.40)$$

если ввести пятимерное пространство, в котором $\Psi_q(t)$ является вектором вида

$$\Psi_q(t) = \begin{pmatrix} \rho_q(t) \\ u_{q,x}(t) \\ u_{q,y}(t) \\ u_{q,z}(t) \\ T_q(t) \end{pmatrix}. \quad (V.41)$$

В этих уравнениях не подчеркивается векторный характер величины q , так как удобно выбрать специальную систему отсчета, в которой вектор q ориентирован вдоль оси x :

$$q = q \mathbf{1}_x. \quad (V.42)$$

Вследствие изотропности среды легко вернуться в произвольную систему отсчета после завершения всех вычислений.

Исследование системы (V.38) показывает, что матрица M_q имеет вид

$$M_q = \begin{pmatrix} 0 & -iq\rho & 0 & 0 & 0 \\ -i\alpha_1 q & -(v_1 + \delta_1)q^2 & 0 & 0 & -i\beta_1 q \\ 0 & 0 & -v_1 q^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -v_1 q^2 & 0 \\ 0 & -i\mu_1 q^2 & 0 & 0 & -\xi_1 q^2 \end{pmatrix}. \quad (V.43)$$

Хотя матрица M_q неэрмитова, явные вычисления показывают, что ее можно диагонализировать. Другими словами, задача на собственные значения

$$M_q \cdot \phi_\alpha^q = \lambda_\alpha^q \phi_\alpha^q \quad (V.44)$$

имеет пять линейно независимых решений. Как показано в разд. 3.2 гл. II, неэрмитов оператор имеет также левые собственные функции, удовлетворяющие уравнению

$$\bar{\phi}_\alpha^{q*} \cdot M_q = \lambda_\alpha^q \bar{\phi}_\alpha^{q*} \quad (V.45)$$

с теми же собственными значениями λ_α^q . Функции $\bar{\phi}_\alpha^q$ не совпадают с ϕ_α^q , но удовлетворяют тем не менее соотношению биортогональности

$$\bar{\phi}_\alpha^{q*} \cdot \phi_{\alpha'}^q = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (V.46)$$

Эти результаты показывают, что любой вектор Ψ_q может быть записан в виде

$$\Psi_q(t) = \sum_{\alpha=1}^5 c_\alpha^q(t) \phi_\alpha^q, \quad (V.47)$$

где

$$c_\alpha^q(t) = \bar{\Phi}_\alpha^{q*} \cdot \Psi_q(t). \quad (V.48)$$

Из (V.40) и (V.48) сразу следует, что

$$c_\alpha^q(t) = \exp(\lambda_\alpha^q t) c_\alpha^q(0). \quad (V.49)$$

Таким образом, общее решение линеаризованных уравнений гидродинамики представляет собой суперпозицию пяти независимых *гидродинамических мод*, каждая из которых описывает когерентное движение пяти гидродинамических переменных, характеризующееся простой зависимостью от времени.

Собственные значения λ_α^q являются решениями секулярного уравнения

$$\| \mathbf{M}_q - \lambda_\alpha^q \mathbf{U} \| = 0 \quad (V.50)$$

(здесь $\mathbf{U}$ — единичная матрица в пятимерном пространстве), и, согласно (V.43), это уравнение можно записать в явной форме как

$$\begin{aligned} & (v_1 q^2 + \lambda_\alpha^q)^2 \{ \lambda_\alpha^{q^3} + \lambda_\alpha^{q^2} (v_1 + \delta_1 + \xi_1) q + \\ & + \lambda_\alpha^q [(\beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho) q^2 + \xi_1 (v_1 + \delta_1) q^4] + \alpha_1 \xi_1 \rho q^4 \} = 0. \end{aligned} \quad (V.51)$$

Два корня этого уравнения определяются сразу:

$$\lambda_3^q = \lambda_4^q = -v_1 q^2. \quad (V.52)$$

Чтобы найти остальные корни, отметим, что гидродинамическое описание можно использовать только для медленно изменяющихся в пространстве явлений. Это означает, что в преобразовании Фурье (V.37) существенными являются коэффициенты только с малыми значениями параметра q . Следовательно, можно ограничиться рассмотрением решений уравнения (V.51) в пределе $q \rightarrow 0$. В этом случае величины λ_α^q можно записать в виде разложений¹⁾

$$\lambda_\alpha^q = a_\alpha q + b_\alpha q^2 + \mathcal{O}(q^3). \quad (V.53)$$

Подставляя это разложение в (V.51) и приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях параметра q , получим

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(q^3): & a_\alpha (\beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho + a_\alpha^2) = 0, \\ \mathcal{O}(q^4): & b_\alpha = - \frac{a_\alpha^2 (v_1 + \delta_1 + \xi_1) + \alpha_1 \xi_1 \rho}{3a_\alpha^2 + \beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho}. \end{aligned} \quad (V.54)$$

¹⁾ Из соображений непротиворечивости теории члены порядка q^3 не могут быть удержаны в соотношениях (V.53), так как аналогичные члены отбрасывались при записи исходных уравнений гидродинамики; они будут иметь смысл лишь в приближении Барнета (см. разд. 7.2 гл. IV).

Эти уравнения имеют три решения:

$$\begin{aligned} a_1 &= -a_2 = i (\beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho)^{1/2}, \\ b_1 &= b_2 = -\frac{1}{2} \left[(v_1 + \delta_1) + \frac{\beta_1 \mu_1 \xi_1}{\beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho} \right], \\ a_5 &= 0, \\ b_5 &= -\frac{\alpha_1 \rho \xi_1}{\beta_1 \mu_1 + \alpha_1 \rho}. \end{aligned} \quad (\text{V.55})$$

Заменяя входящие сюда параметры их значениями из (V.39) и используя термодинамическую формулу ¹⁾

$$C_p - C_v = \frac{T (\partial p / \partial T)_\rho^2}{\rho^2 (\partial p / \partial \rho)_T} \quad (\text{V.56})$$

(C_p и C_v — удельные теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно), получим пять собственных значений в виде

$$\lambda_{1,2}^q = \mp i c_s q - \Gamma_s q^2, \quad (\text{V.57a})$$

$$\lambda_{3,4}^q = -\frac{\eta q^2}{\rho}, \quad (\text{V.57б})$$

$$\lambda_5^q = -\frac{\kappa}{\rho C_p} q^2, \quad (\text{V.57в})$$

где

$$c_s = \left[\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \right]^{1/2} \quad (\text{V.58})$$

есть скорость звука и

$$\Gamma_s = \frac{1}{2\rho} \left[\frac{4\eta}{3} + \zeta + \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \kappa \right] \quad (\text{V.59})$$

есть коэффициент поглощения звука.

Смысл этих мод очевиден: величины $\lambda_{1,2}^q$ описывают распространение затухающих звуковых волн, величины $\lambda_{3,4}^q$ описывают диффузию поперечной скорости, а величина λ_5^q — диффузию тепла.

Эта интерпретация становится особенно наглядной после вычисления соответствующих собственных функций ϕ_α^q и $\bar{\phi}_\alpha^q$. При заданном собственном значе-

¹⁾ Это уравнение доказывается, например, в книге Ландау и Лифшица [53].

нии λ_α^q система из пяти линейных однородных уравнений (V.44), (V.45) легко решается; в пределе малых q находим, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} \phi_{1,2}^q = \left(\frac{C_v}{2C_p} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} \rho \\ \pm c_S \\ 0 \\ 0 \\ \frac{T}{\rho C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \end{bmatrix},$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_{1,2}^q = \left(\frac{C_v}{2C_p} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} 1/\rho \\ \pm \frac{c_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho}{\rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} \end{bmatrix}, \quad (\text{V.60a})$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_3^q = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_3^q = \frac{m}{k_B T} \lim_{q \rightarrow 0} \phi_3^q \quad (\text{V.60б})$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_4^q = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_4^q = \frac{m}{k_B T} \lim_{q \rightarrow 0} \phi_4^q, \quad (\text{V.60в})$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \phi_5^q = \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} \rho \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{\rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho} \end{bmatrix}.$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \bar{\phi}_5^q = \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} 1/\rho \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{\rho C_v}{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho} \end{bmatrix}. \quad (\text{V.60г})$$

Эти результаты можно использовать при определении явного вида коэффициентов разложения $c_\alpha^q(0)$ [см. (V.48)]. Тогда в свою очередь из (V.41), (V.47) и (V.49) можно полностью определить макроскопические переменные по их начальным значениям. Хотя этот расчет не сопровождается какими-либо трудностями, получаемые при этом общие выражения являются довольно громоздкими. Здесь будут приведены лишь некоторые решения, которые соответствуют специальным начальным условиям, представляющим для нас особый интерес. Читателю предлагается в качестве упражнения доказать справедливость приведенных ниже результатов.

1. Начальные условия $\rho_q(0) \neq 0$, $u_q(0) = 0$, $T_q(0) = 0$. Тогда

$$\rho_q(t) = \left[\frac{C_v}{C_p} \cos(csqt) \exp(-\Gamma_s q^2 t) + \left(\frac{C_p - C_v}{C_p} \right) \exp\left(-\frac{\kappa q^2 t}{\rho C_p}\right) \right] \rho_q(0). \quad (\text{V.61})$$

Эта важная формула показывает, что плотность изменяется во времени за счет двух механизмов: распространения звука и диффузии тепла.

2. Начальные условия $u_{q,y}(0) \neq 0$, $\rho_q(0) = u_{q,x}(0) = u_{q,z}(0) = T_q(0) = 0$. Тогда

$$u_{q,y}(t) = \exp\left(\frac{-\eta q^2 t}{\rho}\right) u_{q,y}(0), \quad (\text{V.62})$$

откуда следует, что моды, соответствующие собственным значениям $\lambda_{3,4}^q$, описывают вязкостное затухание поперечной скорости.

3. Начальные условия $u_{q,x}(0) \neq 0$; $\rho_q(0) = u_{q,y}(0) = u_{q,z}(0) = T_q(0) = 0$. Тогда

$$u_{q,x}(t) = \cos(csqt) \exp(-\Gamma_s q^2 t) u_{q,x}(0). \quad (\text{V.63})$$

4. Начальные условия $u_q(0) = 0$; $\rho_q(0) \neq 0$, $T_q(0) \neq 0$. Если мы вычислим энтропию s_q , определяемую соотношениями [см. (IV.158)–(IV.160)]

$$s_q = \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T \rho_q + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho T_q \equiv -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \rho_q + \frac{C_v}{T} T_q, \quad (\text{V.64})$$

то найдем, что

$$s_q(t) = \exp\left(-\frac{\kappa q^2 t}{\rho C_p}\right) s_q(0). \quad (\text{V.65})$$

Эта формула объясняет, почему ϕ_5^q называется «модой диффузии тепла»: эта мода полностью характеризует перенос энтропии [или тепла $Ts_q(t)$].

Результаты (V.62) и (V.63) будут справедливыми в произвольной системе отсчета, если сделать следующие подстановки:

$$u_{q,x} \Rightarrow u_{q,\parallel} = \frac{q(u_q \cdot q)}{q^2},$$

$$u_{q,y} \Rightarrow u_{q,\perp} = u_q - \frac{q(u_q \cdot q)}{q^2}. \quad (\text{V.66})$$

3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ МОД И КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА

Теперь покажем, как в пределе малых волновых чисел и больших времен решение линеаризованного уравнения Больцмана приводит к гидродинамическому описанию, рассматривавшемуся с макроскопической точки зрения в предыдущем разделе. Кроме того, получим явные микроскопические выражения для коэффициентов переноса в разреженных газах. В макроскопической теории эти коэффициенты вводились как феноменологические постоянные.

За исключением небольших технических усложнений, наш подход совпадает с методом, изложенным в гл. II при выводе уравнения диффузии из уравнения Фоккера—Планка. Сначала запишем уравнение Больцмана в фурье-представлении. Вводя

$$f_q(\mathbf{v}; t) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} \quad (\text{V.67})$$

(здесь снова полагаем $\mathbf{q} = q\mathbf{1}_x$), получим

$$\partial_t f_q + iqv_x f_q = nCf_q. \quad (\text{V.68})$$

Теперь предположим, что решение уравнения (V.68) известно. Тогда макроскопические переменные ρ_q , $\mathbf{u}_q$ и T_q [т. е. вектор $\Psi_q(t)$] даются интегралами

$$\Psi_q(t) = m \int d\mathbf{v} f_q(\mathbf{v}; t) \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ \rho \\ \frac{m\mathbf{v}^2}{3k_B \rho} \end{bmatrix} \quad (\text{V.69})$$

(в рассматриваемой линеаризованной задаче равновесная массовая плотность ρ считается известной). Если бы эти выражения можно было отождествить с макроскопическими формулами (V.47)—(V.49), то мы получили бы обоснованное микроскопическое определение мод λ_α^q и, следовательно, коэффициентов переноса. Однако не следует полагать, что это отождествление будет справедливым при всех волновых числах и всех временах: описание с помощью макроскопической гидродинамики имеет смысл лишь при двойном предельном переходе $q \rightarrow 0$ (т. е. при значениях q , малых по сравнению с обратными значениями характерных молекулярных длин) и $t \rightarrow \infty$ (т. е. при временах, больших по сравнению с временем молекулярной релаксации); лишь в этом режиме имеет смысл проводить такое сравнение.

Решение уравнения (V.68) можно получить, рассматривая задачу на собственные значения для неэрмитова оператора

$$(nC - iqv_x) | \phi_j^q \rangle = \lambda_j^q | \phi_j^q \rangle. \quad (V.70)$$

Согласно рассуждениям, приведенным в гл. II, необходимо снова рассмотреть задачу на собственные значения для левых собственных функций

$$\langle \bar{\phi}_j^q | (nC - iqv_x) = \bar{\lambda}_j^q \langle \bar{\phi}_j^q |. \quad (V.71)$$

Точно так же, как и для уравнения Фоккера—Планка [см. (II.74) и (II.75)], можно показать, что ¹⁾

$$\bar{\lambda}_j^q = \lambda_j^q; \quad \langle \mathbf{v} | \bar{\phi}_j^q \rangle = \langle \mathbf{v} | \phi_j^q \rangle^* = \langle \mathbf{v} | \phi_j^{-q} \rangle. \quad (V.72)$$

Это избавляет нас от необходимости исследовать задачу (V.71).

Предполагая, что система собственных функций $\phi_j^q(v)$ является полной, решение уравнения (V.68) запишем в виде [см. (II.82)]

$$f_q(\mathbf{u}; t) = \sum_j c_j^q(t) \phi_j^q(\mathbf{v}) = \sum_j c_j^q(0) \exp(\lambda_j^q t) \phi_j^q(\mathbf{v}), \quad (V.73)$$

где

$$c_j^q(0) = \langle \bar{\phi}_j^q | f_q(0) \rangle = \int \phi_i^{\text{равн}}(v)^{-1} \phi_j^q(\mathbf{v}) f_q(\mathbf{v}; 0) d\mathbf{v} \quad (V.74)$$

Уже известно, что при $q = 0$ в сумме (V.73) присутствует пять собственных функций, принадлежащих нулевому собственному значению, тогда как остальные собственные функции соответствуют релаксации с конечными характеристическими временами. Таким образом, если предположить, что собственные значения λ_j^q можно разложить в ряды по степеням q , то пять из них (λ_α^q , $\alpha = 1, \dots, 5$) должны стремиться к нулю при $q \rightarrow 0$, а остальные — к конечным значениям. Следовательно, при $q \rightarrow 0$, $t \rightarrow \infty$ в выражении (V.73) будут оставаться лишь пять соответствующих слагаемых

$$f_q(\mathbf{v}; t) \underset{t \rightarrow \infty, q \rightarrow 0}{\approx} \sum_{\alpha=1}^5 c_\alpha^q(0) \exp(\lambda_\alpha^q t) \phi_\alpha^q(\mathbf{v}). \quad (V.75)$$

Формула (V.75) является асимптотической, однако переход к строгому гидродинамическому пределу $q \rightarrow 0$, $t \rightarrow \infty$ при конечных значениях комбинации $(q^2 t)$, который осуществляется в теории диффузии [см. (II.83)], здесь не рассматривается. Это связано с тем, что в выражении (V.75) содержатся звуковые моды, которые будут

¹⁾ Легко проверить, что в предельном случае разреженного газа, когда выполняются равенства (IV.164), аналогичные соотношения симметрии будут иметь место для гидродинамических мод (V.60), выраженных в виде безразмерных величин ρ_q/ρ , $u_q/\sqrt{k_B T/m}$, $T_q/\left(V\sqrt{\frac{2}{3}}T\right)$.

бесконечно быстро осциллировать при таком предельном переходе, так как их частота пропорциональна q при $q \rightarrow 0$.

Подставляя (V.75) в (V.69) и сравнивая результат с (V.47) и (V.49), находим, что можно установить соответствие между собственными значениями λ_α^q и макроскопическими собственными модами.

Таким образом, мы приходим к следующей задаче: запишем разложения λ_α^q и ϕ_α^q вида

$$\begin{aligned}\lambda_\alpha^q &= -iq\lambda_\alpha^{(1)} - q^2\lambda_\alpha^{(2)} + \dots, \\ |\phi_\alpha^q\rangle &= |\phi_\alpha^0\rangle - iq|\phi_\alpha^1\rangle + \dots\end{aligned}\quad (\text{V.76})$$

и решим задачу на собственные значения (V.70) с помощью теории возмущений (т. е. разложений по степеням параметра q). Для этого предположим, что решение невозмущенной задачи (V.9) уже известно.

Здесь возникает небольшая техническая трудность, так как эта задача оказывается вырожденной: $\lambda_1^0 = \lambda_2^0 = \dots = \lambda_5^0 = 0$. Хорошо известно, что первый шаг в схеме теории возмущений должен заключаться в снятии вырождения посредством точного решения задачи (V.70) в подпространстве, натянутом на собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению. Для этого запишем

$$(nC - iqv_x)|\phi'_\alpha\rangle = \bar{\lambda}_\alpha|\phi'_\alpha\rangle, \quad (\text{V.77})$$

где

$$|\phi'_\alpha\rangle = \sum_{\alpha'=1}^5 c_{\alpha\alpha'} |\phi_{\alpha'}^0\rangle \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (\text{V.78})$$

Так как $C|\phi_\alpha^0\rangle = 0$, уравнение (V.77) принимает вид

$$v_x|\phi'_\alpha\rangle = \lambda'_\alpha|\phi'_\alpha\rangle, \quad (\text{V.79})$$

где $\bar{\lambda}_\alpha \equiv -iq\lambda'_\alpha$. Попутно отметим, что неэрмитов характер возмущающего оператора полностью устраняется посредством введения величин λ'_α ; следовательно, собственные функции $|\phi'_\alpha\rangle$ будут взаимно ортогональными, как в случае эрмитова возмущающего оператора.

Подставляя (V.78) в (V.79) и умножая результат скалярно на $|\phi_{\beta'}^0\rangle$, с помощью (V.12) получим

$$\sum_{\alpha'=1}^5 c_{\alpha\alpha'} [\langle \phi_{\beta'}^0 | v_x | \phi_{\alpha'}^0 \rangle - \lambda'_\alpha \delta_{\beta'\alpha'}] = 0. \quad (\text{V.80})$$

Эта система, состоящая из пяти линейных однородных уравнений, имеет нетривиальное решение тогда и только тогда, когда ее детерминант равен нулю:

$$\| \langle \phi_{\beta}^0 | v_x | \phi_{\alpha'}^0 \rangle - \lambda'_{\alpha} \delta_{\beta, \alpha'} \| = 0. \quad (V.81)$$

Используя (V.13), легко вычислить матричные элементы оператора умножения на v_x ; они равны нулю, за исключением следующих:

$$\begin{aligned} \langle \phi_1^0 | v_x | \phi_2^0 \rangle &= \langle \phi_2^0 | v_x | \phi_1^0 \rangle = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \\ \langle \phi_2^0 | v_x | \phi_5^0 \rangle &= \langle \phi_5^0 | v_x | \phi_2^0 \rangle = \left(\frac{2k_B T}{3m} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (V.82)$$

Используя эти результаты, найдем следующие решения уравнения (V.81):

$$\lambda'_1 = -\lambda'_2 = \left(\frac{5k_B T}{3m} \right)^{1/2} = c_S, \quad (V.83a)$$

$$\lambda'_3 = \lambda'_4 = \lambda'_5 = 0. \quad (V.83b)$$

Последнее равенство в (V.83a) следует из (V.58) и термодинамических формул (IV.164) для идеального газа. Соответствующие собственные функции находятся посредством решения уравнений (V.80):

$$\begin{aligned} | \phi'_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{3}{5}} | \phi_1^0 \rangle - | \phi_2^0 \rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} | \phi_5^0 \rangle \right], \\ | \phi'_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{3}{5}} | \phi_1^0 \rangle + | \phi_2^0 \rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} | \phi_5^0 \rangle \right], \\ | \phi'_3 \rangle &= | \phi_3^0 \rangle, \\ | \phi'_4 \rangle &= | \phi_4^0 \rangle, \\ | \phi'_5 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}} \left[| \phi_1^0 \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} | \phi_5^0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (V.84)$$

Укажем на близкое сходство этих формул с формулами, следующими из (V.60) в пределе разреженного газа. Отметим свойство ортогональности

$$\langle \phi'_\alpha | \phi'_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha \alpha'}. \quad (V.85)$$

Отметим также, что в первом приближении нулевое собственное значение остается трехкратно вырожденным. Однако теперь это не вызывает затруднений, так как матричные элементы возмущения с различными ϕ'_α равны нулю:

$$\langle \phi'_\alpha | v_x | \phi'_{\alpha'} \rangle = \lambda'_\alpha \delta_{\alpha \alpha'}. \quad (V.86)$$

Взяв в качестве исходного базиса функции

$$|\phi'_j\rangle \equiv \begin{cases} |\phi'_j\rangle & (j \in \{\alpha\} \equiv 1, \dots, 5) \\ |\phi_j^0\rangle & (j \notin \alpha), \end{cases} \quad (\text{V.87})$$

можно использовать стандартную схему теории возмущений. В первом приближении получим, что $\lambda_\alpha^{(1)} = \lambda'_\alpha$, а поправка второго порядка к собственному значению имеет вид

$$\lambda_\alpha^{(2)} = - \sum_{j \notin \{\alpha\}} \frac{\langle \phi'_\alpha | v_x | \phi'_j \rangle \langle \phi'_j | v_x | \phi'_\alpha \rangle}{\lambda_j^0}. \quad (\text{V.88})$$

Целесообразно снять ограничение $j \notin \{\alpha\}$ с помощью приема, использовавшегося при записи соотношения (II.101); с учетом (V.86) запишем

$$\lambda_\alpha^{(2)} = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \sum_j \langle \phi'_\alpha | v_x | \phi'_j \rangle \frac{1}{\lambda_j^0 - \varepsilon} \langle \phi'_j | (v_x - \lambda_\alpha^{(1)}) | \phi'_\alpha \rangle. \quad (\text{V.89})$$

Так как теперь суммирование распространяется на все состояния, можно использовать условие полноты $\sum_j |\phi'_j\rangle \langle \phi'_j| = 1$ и записать

$$\sum_j |\phi'_j\rangle \frac{1}{\lambda_j^0 - \varepsilon} \langle \phi'_j| = \frac{1}{nC - \varepsilon}, \quad (\text{V.90})$$

так как знаменатели определены при $\varepsilon > 0$ (напомним, что оператор C отрицательно определенный). Окончательно получим

$$\lambda_\alpha^{(2)} = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \left\langle \phi'_\alpha \left| v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} (v_x - \lambda_\alpha^{(1)}) \right| \phi'_\alpha \right\rangle. \quad (\text{V.91})$$

С помощью формул (V.76), (V.83) и (V.91) определяются разложения собственных значений линеаризованного оператора столкновений в ряды теории возмущений; собственные значения стремятся к нулю при $q \rightarrow 0$. Чтобы выявить их структуру, покажем, как можно переписать эти выражения в форме, содержащей коэффициенты переноса η , ζ и κ и удельные теплоемкости $C_v = 3k_B/2m$ и $C_p = 5k_B/2m$.

Эта процедура оказывается особенно простой для величин $\lambda_{3,4}^{(2)}$; согласно (V.7) и (V.13), имеем выражение

$$\lambda_{3,4}^{(2)} = - \frac{m}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int v_x v_y \frac{1}{nC - \varepsilon} v_x v_y \Phi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v}, \quad (\text{V.92})$$

которое тождественно (V.576), если положить

$$\eta = \rho \lambda_{3,4}^{(2)}. \quad (\text{V.93})$$

Отождествление моды $\lambda_5^{(2)}$ с выражением (V.57в) приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \kappa &= \rho C_p \lambda_5^{(2)} = -\frac{5}{2} \frac{k_B \rho}{m} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int \sqrt{\frac{2}{5}} \left[1 - \left(\frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \right] \times \\ &\quad \times v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} v_x \sqrt{\frac{2}{5}} \left[1 - \left(\frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \right] \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = \\ &= -\frac{nm^2}{k_B T^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int \frac{v^2}{2} v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) v_x \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v}. \quad (\text{V.94}) \end{aligned}$$

С учетом того, что

$$\begin{aligned} &\int v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) v_x \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = \\ &= -\frac{1}{\varepsilon} \int v_x^2 \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = 0, \quad (\text{V.95}) \end{aligned}$$

получим

$$\kappa = -\frac{nm^2}{k_B T^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int \frac{v^2}{2} v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) v_x \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v}. \quad (\text{V.96})$$

Аналогичные вычисления показывают, что

$$\Gamma_S = \lambda_1^{(2)} = \lambda_2^{(2)} = \frac{1}{2\rho} \left[\frac{4\eta}{3} - \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \kappa \right], \quad (\text{V.97})$$

откуда следует, что $\zeta = 0$ в соответствии с предположением, сделанным выше. Чтобы получить этот результат, необходимо воспользоваться следующим равенством:

$$\begin{aligned} &\int \left(v_x^2 - \frac{v^2}{3} \right) \frac{1}{nC - \varepsilon} \left(v_x^2 - \frac{v^2}{3} \right) \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v} = \\ &= \frac{4}{3} \int v_x v_y \frac{1}{nC - \varepsilon} v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}} d\mathbf{v}, \quad (\text{V.98}) \end{aligned}$$

которое является прямым следствием инвариантности оператора C по отношению к вращениям [см. (V.21)].

Таким образом, показано, что в предельном случае разреженного газа из линеаризованного уравнения Больцмана следуют (линеаризованные) уравнения макроскопической гидродинамики, а также микроскопические выражения для коэффициентов переноса.

Предельный переход $\varepsilon \rightarrow 0_+$, содержащийся в формулах (V.92) и (V.96), осложняет явные вычисления. Однако его можно исклю-

чить, как показано ниже на примере коэффициента сдвиговой вязкости. Согласно (V.92) и (V.93),

$$\eta = -\frac{nm^2}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_x v_y \chi_\varepsilon^{xy}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (\text{V.99})$$

где

$$\chi_\varepsilon^{xy}(\mathbf{v}) = \frac{1}{nC - \varepsilon} v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}}(v). \quad (\text{V.100})$$

Применяя к обоим частям этого соотношения (несингулярный) оператор $(nC - \varepsilon)$, получим уравнение

$$(nC - \varepsilon) \chi_\varepsilon^{xy} = v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}}. \quad (\text{V.101})$$

Так как уравнение $(nC - \varepsilon) f = 0$ при $\varepsilon > 0$ имеет единственное решение $f = 0$, из теоремы 1 (стр. 120) следует, что функция χ_ε^{xy} определяется однозначно из уравнения (V.101). Кроме того, умножая обе части этого уравнения скалярно на функцию ϕ_α^0 , получим

$$\langle \phi_\alpha^0 | \chi_\varepsilon^{xy} \rangle \equiv \int \varphi_1^{\text{равн}}(v)^{-1} \phi_\alpha^{0*}(\mathbf{v}) \chi_\varepsilon^{xy}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 0, \quad (\text{V.102})$$

так как и $\langle \phi_\alpha^0 | C$, и $\langle \phi_\alpha^0 | v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}} \rangle$ равны нулю (последнее соотношение легко проверяется прямыми вычислениями).

Анализируя процедуру введения параметра ε [см. (V.88) и (V.89)], получим, что предельная функция

$$\chi^{xy} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \chi_\varepsilon^{xy} \quad (\text{V.103})$$

существует и является единственной и несингулярной. Согласно (V.102), она удовлетворяет условиям

$$\langle \phi_\alpha^0 | \chi^{xy} \rangle = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (\text{V.104})$$

Предположим, что мы перешли к пределу $\varepsilon \rightarrow 0_+$ в (V.101) и получили

$$nC \chi^{xy} = v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}}. \quad (\text{V.105})$$

Тогда, согласно теореме, сформулированной на стр. 120, общее решение этого уравнения имеет вид

$$\chi^{xy}(\mathbf{v}) = \chi^{xy}(\mathbf{v})^{\text{частн}} + \sum_{\alpha=1}^5 \gamma_\alpha \phi_\alpha^0(\mathbf{v}). \quad (\text{V.106})$$

Однако из этой бесконечной совокупности решений легко выбрать единственное решение (V.103), ибо оно должно удовлетворять *вспомогательным условиям* (V.104), которыми однозначно определяются постоянные γ_α . Следовательно, можно записать

$$\eta = -\frac{nm^2}{k_B T} \int v_x v_y \chi^{xy}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (\text{V.107})$$

где функция χ^{xy} полностью определяется соотношениями (V.104) и (V.105).

Точно так же коэффициент теплопроводности (V.96) можно записать в виде

$$\kappa = - \frac{nm^2}{k_B T^2} \int \frac{v^2}{2} v_x \chi^x(v) dv, \quad (V.108)$$

где $\chi^x(v)$ — решение уравнения

$$nC\chi^x = v_x \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) \phi_1^{\text{равн}}(v), \quad (V.109)$$

удовлетворяющее вспомогательным условиям

$$\langle \phi_\alpha^0 | \chi^x \rangle = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (V.110)$$

Прежде чем закончить это формальное изложение теории коэффициентов переноса, проведем краткое сравнение найденных выражений с формулами, полученными в нелинейном случае при помощи метода Чепмена—Энскога. Из соотношений симметрии следует, что решения χ^{xy} и χ^x можно представить в виде

$$\chi^{xy}(v) = v_x v_y \bar{A}(v) \phi_1^{\text{равн}}(v), \quad (V.111a)$$

$$\chi^x(v) = v_x \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) \bar{B}(v) \phi_1^{\text{равн}}(v). \quad (V.111b)$$

Сравнивая выражения (IV.220) с (V.105) и (V.109), (IV.205) с (V.104) и (V.110), а (IV.221), (IV.223) и (IV.224) с (V.107), (V.108) и (V.111), легко увидеть, что эти две совокупности выражений тождественны друг другу, за исключением того, что в теории Чепмена—Энскога параметры η и κ определяются в локально равновесном состоянии, характеризуемом локальными параметрами $\rho(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}; t)$ и $T(\mathbf{r}; t)$, тогда как в рассматриваемом линейном случае они определяются относительно полного равновесия с постоянными ρ и T и $\mathbf{u} = 0$. Следовательно, как указывалось выше, при вычислении коэффициентов переноса исследование полной нелинейной задачи не дает никаких преимуществ. В самом деле, рассматриваемый здесь подход намного проще: он не требует более сложного математического аппарата, чем элементарная теория возмущений.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА

4.1. Введение

Хотя расчеты, проведенные в предыдущем разделе, в значительной мере проясняют микроскопическую структуру коэффициентов переноса, для вычисления этих коэффициентов все еще требуется

определить решения нетривиальных линейных интегральных уравнений [см. (V.105), (V.109)].

Конечно, если собственные функции и собственные значения оператора столкновений [см. (V.9)] известны, то эти вычисления будут весьма простыми. Например, если записать коэффициент сдвиговой вязкости в виде [см. (V.88), (V.93) и (V.13)]

$$\eta = -\frac{nm^2}{k_B T} \sum_{j \notin \{\alpha\}} \frac{1}{\lambda_j^0} |\langle v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}} | \phi_j^0 \rangle|^2, \quad (\text{V.112})$$

то эта задача сведется к вычислению ненулевых матричных элементов вида $\langle v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}} | \phi_j^0 \rangle$.

Однако, за исключением случая максвелловских молекул, решение уравнения (V.9) неизвестно. Несмотря на нереальность этой модели, полезно посмотреть, что дает формула (V.112) в этом случае. Используя результаты (V.22)—(V.26) и (V.30)—(V.34) и направляя полярную ось в пространстве скоростей $\mathbf{v}$ вдоль оси x , получим

$$\begin{aligned} v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}}(\mathbf{v}) &= v^2 \varphi_1^{\text{равн}}(\mathbf{v}) \sin^2 \vartheta_v \sin \Phi_v \cos \Phi_v = \\ &= \frac{1}{i} \left(\frac{8\pi}{15} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{m} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) S_{5/2}^{(0)} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \times \\ &\times [Y_{2,2}(\vartheta_v, \Phi_v) - Y_{2,-2}(\vartheta_v, \Phi_v)] = \frac{k_B T}{i \sqrt{2m}} (\phi_{0,2,2}^0 - \phi_{0,2,-2}^0). \end{aligned} \quad (\text{V.113})$$

Теперь вследствие взаимной ортогональности функций ϕ_{rlm}^0 приходим к чрезвычайно простой формуле

$$\eta = \frac{nk_B T}{|\lambda_{0,2}^0|}, \quad (\text{V.114})$$

где $\lambda_{0,2}^0$ определяется формулой (V.35).

В общем случае радиальная часть функции ϕ_{rlm}^0 неизвестна и требуется использовать приближенные методы вычисления коэффициентов переноса. Так как полиномы Сонина дают точное решение для максвелловских молекул, предполагается, что при этих приближенных вычислениях их применение также будет эффективным.

4.2. Вариационный принцип

Рассмотрим абстрактное операторное уравнение

$$nC|\chi\rangle = |Y\rangle, \quad (\text{V.115})$$

подчиненное вспомогательным условиям

$$\langle \phi_\alpha^0 | \chi \rangle = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, 5), \quad (\text{V.116})$$

для неизвестного вектора $|\chi\rangle$ при заданных C , $|\phi_\alpha^0\rangle$ и $|Y\rangle$. Кроме того, предположим, что оператор C обладает следующими свойствами:

$$\langle f|C|g\rangle = \langle g|C|f\rangle^*, \quad (\text{V.117})$$

$$\langle f|C|f\rangle \leq 0, \quad (\text{V.118})$$

где знак равенства возможен только тогда, когда функция f является линейной комбинацией функций ϕ_α^0 . Интегральные уравнения для функций, определяющих коэффициенты сдвиговой вязкости и теплопроводности, принадлежат к этому типу задач, причем $\langle \mathbf{v}|\chi\rangle = \chi^{xy}$, $\langle \mathbf{v}|Y\rangle = v_x v_y \phi_1^{\text{равн}}$ и $\langle \mathbf{v}|\chi\rangle = \chi^x$, $\langle \mathbf{v}|Y\rangle = v_x (v^2/2 - 5k_B T/2m) \phi_1^{\text{равн}}$ соответственно.

Рассмотрим теперь класс функций, обозначаемых через $\bar{f}$, которые удовлетворяют следующим условиям:

$$1. \langle \phi_\alpha^0|\bar{f}\rangle = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, 5) \quad (\text{V.119})$$

$$2. \langle \bar{f}|nC|\bar{f}\rangle = \langle \bar{f}|Y\rangle. \quad (\text{V.120})$$

Выполняется следующий принцип минимума: функционал $\langle \bar{f}|nC|\bar{f}\rangle$ принимает минимальное значение при $|\bar{f}\rangle = |\chi\rangle$.

Доказательство этого утверждения тривиально; имеем

$$\begin{aligned} 0 &\geq \langle (\bar{f} - \chi)|nC|(\bar{f} - \chi)\rangle = \\ &= \langle \bar{f}|nC|\bar{f}\rangle - 2\text{Re} \langle \bar{f}|nC|\chi\rangle + \langle \chi|nC|\chi\rangle = \\ &= -\langle \bar{f}|nC|\bar{f}\rangle + \langle \chi|nC|\chi\rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.121})$$

где последовательно использовались формулы (V.118), (V.117), (V.115), (V.120). Следовательно,

$$\langle \chi|Y\rangle = \langle \chi|nC|\chi\rangle \leq \langle \bar{f}|nC|\bar{f}\rangle \quad (\text{V.122})$$

и знак равенства возможен только тогда, когда разность между $\bar{f}$ и χ является линейной комбинацией функций ϕ_α^0 ; однако, согласно (V.116) и (V.120), эта линейная комбинация должна обратиться в нуль. Этим завершается доказательство теоремы.

Вспомогательное условие (V.120) является довольно неудобным; проще рассмотреть класс всех функций (обозначаемых через f), которые удовлетворяют только условию (V.119). Из любой такой функции можно сконструировать функцию $\bar{f}$, удовлетворяющую условию (V.120), по формуле

$$|\bar{f}\rangle = \frac{\langle f|Y\rangle}{\langle f|nC|f\rangle} |f\rangle. \quad (\text{V.123})$$

Тогда принцип минимума (V.122) принимает вид

$$\langle \chi|Y\rangle \leq \frac{|\langle f|Y\rangle|^2}{\langle f|nC|f\rangle}, \quad (\text{V.124})$$

где знак равенства возможен только тогда, когда $|f\rangle = \beta_1 |\chi\rangle$ (здесь β_1 — произвольная постоянная).

Как обычно, применение вариационного принципа сводится к выбору аппроксимирующей функции f , зависящей от параметров, которые определяются посредством минимизации правой части неравенства (V.124). Ниже будет показано, что в действительности это оптимальное решение, обозначаемое через f^* , требуется только для нахождения приближенного значения числа $\langle \chi | Y \rangle$; поэтому запишем

$$\langle \chi | Y \rangle \approx \frac{|\langle f^* | Y \rangle|^2}{\langle f^* | nC | f^* \rangle}. \quad (\text{V.125})$$

На практике в качестве f выбираются линейные комбинации конечной совокупности функций f_j , а именно

$$|f\rangle = \sum_{j=1}^m \beta_{(m)}^j |f_j\rangle, \quad (\text{V.126})$$

причем каждая из m функций f_j удовлетворяет условию (V.119). Условие (V.124) позволяет вычислить коэффициенты наилучшего приближения $\beta_{(m)}^j$ посредством минимизации его правой части по отношению к этим коэффициентам, в результате чего получается уравнение

$$\frac{Y_j (\sum_k \beta_{(m)}^k Y_k)}{(\sum_{k,l} \beta_{(m)}^k \beta_{(m)}^l b_{kl})} - \frac{(\sum_l \beta_{(m)}^l b_{jl}) (\sum_k \beta_{(m)}^k Y_k)^2}{(\sum_{k,l} \beta_{(m)}^k \beta_{(m)}^l b_{kl})^2} = 0, \quad (\text{V.127})$$

где введены обозначения

$$Y_j = \langle f_j | Y \rangle, \quad (\text{V.128})$$

$$b_{kl} = -\langle f_k | C | f_l \rangle. \quad (\text{V.129})$$

Чтобы упростить запись, мы предположили, что все коэффициенты $\beta_{(m)}^j$, Y_k и b_{kl} являются вещественными: это предположение всегда выполняется на практике. Знак минус в (V.129) выбран потому, что в этом случае коэффициенты b_{kk} оказываются положительными [см. (V.10)].

Полагая

$$\lambda = \frac{\sum_k \beta_{(m)}^k Y_k}{\sum_{k,l} \beta_{(m)}^k \beta_{(m)}^l b_{kl}}, \quad (\text{V.130})$$

из (V.127) получим

$$Y_j = \lambda \sum_{l=1}^m \beta_{(m)}^l b_{jl} \quad (j = 1, \dots, m). \quad (\text{V.131})$$

Отметим, что из равенства (V.131) получается только $(m - 1)$ независимых условий, так как, умножая его на $\beta_{(m)}^j$ и суммируя по j , мы снова приходим к (V.130). Однако этого достаточно, так

как оптимальная функция f^* определяется только с точностью до постоянного множителя. Можно выбрать эту постоянную такой, чтобы параметр λ равнялся единице. Тогда получим m линейных уравнений для «оптимальных» значений коэффициентов $\beta_{(m)}^{j*}$:

$$Y_j = \sum_{k=1}^m \beta_{(m)}^{k*} b_{jk}. \quad (V.132)$$

Используя (V.125) и тот факт, что $\lambda = 1$, приходим к следующему результату для наилучшего приближения величины $\langle \chi | Y \rangle$:

$$\langle \chi | Y \rangle = -\frac{1}{n} \sum_{j=1}^m \beta_{(m)}^{j*} Y_j. \quad (V.133)$$

Ясно, что решение уравнений (V.132) легко найти, если число m достаточно мало. Например, при $m = 1$ находим «первое приближение»

$$\langle \chi | Y \rangle_{(1)} = -\frac{Y_1^2}{nb_{11}}, \quad (V.134)$$

тогда как во «втором приближении» ($m = 2$) получим

$$\begin{aligned} \beta_2^{(1)*} &= \frac{Y_1 b_{22} - Y_2 b_{12}}{b_{11} b_{22} - b_{12}^2}, \\ \beta_2^{(2)*} &= \frac{Y_2 b_{11} - Y_1 b_{12}}{b_{11} b_{22} - b_{12}^2}. \end{aligned} \quad (V.135)$$

Ниже показано, что

$$Y_2 = 0. \quad (V.136)$$

Тогда из (V.133) и (V.135) следует элегантная формула

$$\langle \chi | Y \rangle_{(2)} = -\frac{Y_1^2}{nb_{11}} \left(1 + \frac{b_{12}^2}{b_{22} b_{11} - b_{12}^2} \right). \quad (V.137)$$

При хорошем выборе функций f_i последовательные приближения будут быстро сходиться. Сравнивая последнее выражение с (V.135), видим, что второе слагаемое в скобках в выражении (V.137) должно быть мало по сравнению с единицей. Это условие можно использовать для проверки эффективности данного метода.

4.3. Практическое применение вариационного принципа

Рассмотрим коэффициент сдвиговой вязкости; согласно (V.107),

$$\eta = -\frac{nm^2}{k_B T} \langle Y^{xy} | \chi^{xy} \rangle, \quad (V.138)$$

где

$$Y^{xy} = v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}}(v). \quad (V.139)$$

Кроме того, было показано, что функция χ^{xy} имеет вид $v_x v_y \bar{A}(v) \varphi_1^{\text{равн}}$ [см. (V.111a)], а также, что [см. (V.113)]

$$v_x v_y \sim v^2 [Y_{2,2}(\vartheta_v, \Phi_v) - Y_{2,-2}(\vartheta_v, \Phi_v)]. \quad (\text{V.140})$$

Следовательно, естественно разложить $\bar{A}(v)$ в ряд по полиномам Сонина

$$\bar{A}(v) = \left(\frac{m}{2k_B T} \right) \sum_{j=1}^m \beta_{(m)}^j S_{5/2}^{(j-1)} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{V.141})$$

[множитель $(m/2k_B T)$ вводится для удобства], так как они приводят к точному решению для максвелловских молекул. Отметим, что при таком представлении условия ортогональности (V.119) удовлетворяются автоматически.

Выражения (V.134) и (V.137) показывают, что нам нужно вычислить только матричные элементы

$$b_{kl} = - \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2 \langle v_x v_y S_{5/2}^{(k-1)} \varphi_1^{\text{равн}} | C | v_x v_y S_{5/2}^{(l-1)} \varphi_1^{\text{равн}} \rangle, \quad (\text{V.142})$$

$$Y_j = \left(\frac{m}{2k_B T} \right) \langle v_x v_y S_{5/2}^{(j-1)} \varphi_1^{\text{равн}} | v_x v_y \varphi_1^{\text{равн}} \rangle. \quad (\text{V.143})$$

Вычисление величин Y_j тривиально; используя выражение (V.113) и формулы (V.32) и (V.34), приходим к результату

$$Y_j = \frac{k_B T}{2m} \delta_{j1}, \quad (\text{V.144})$$

откуда следует (V.136). Используя результаты (V.134), (V.137), (V.138) и (V.144), получим два первых приближения для η в виде

$$\eta_{(1)} = \frac{k_B T}{4b_{11}}, \quad (\text{V.145a})$$

$$\eta_{(2)} = \eta_{(1)} \left(1 + \frac{b_{12}^2}{b_{11}b_{12} - b_{12}^2} \right), \quad (\text{V.145b})$$

откуда следует, что коэффициент сдвиговой вязкости не зависит от плотности; кроме того, из неравенства Шварца следует, что $b_{11}b_{22} > b_{12}^2$, так что величины $\eta_{(1)}$ и $\eta_{(2)}$ как и требуется, положительные.

Теперь необходимо определить коэффициенты b_{kl} . Их можно вычислить для общего случая ¹⁾, однако эти вычисления оказываются чрезвычайно громоздкими. Мы ограничимся их схематическим изложением лишь для случая коэффициента b_{11} (приложе-

¹⁾ См. работу Чепмена и Каулинга [12].

ние Б). Для других случаев приводятся только конечные результаты. Находим, что

$$b_{11} = \frac{2\Omega^{(2)}(2)}{5}, \quad (\text{V.146})$$

где так называемые *столкновительные интегралы* $\Omega^{(l)}(r)$ определяются в виде

$$\Omega^{(l)}(r) = V\pi \int_0^\infty d\bar{p} e^{-\bar{p}^2} \bar{p}^{(2r+2)} \phi^l(\bar{p}). \quad (\text{V.147})$$

Здесь

$$\phi^l(\bar{p}) = 2 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \bar{p} \int_0^\infty b db [1 - \cos^l(\chi(b; \bar{p}))]. \quad (\text{V.148})$$

В этой формуле угол рассеяния χ связан с прицельным параметром b и безразмерной скоростью $\bar{p} = g/2 \sqrt{k_B T/m}$ соотношениями (V.14), (V.24), (V.25) и (V.27).

Аналогичным образом, после ряда вычислений получим

$$b_{12} = \frac{7\Omega^{(2)}(2)}{10} - \frac{\Omega^{(2)}(3)}{5},$$

$$b_{22} = \frac{301\Omega^{(2)}(2)}{120} - \frac{7\Omega^{(2)}(3)}{10} + \Omega^{(2)}(4). \quad (\text{V.149})$$

Явные выражения для коэффициентов b_{kl} зависят от вида закона межмолекулярного взаимодействия через угол рассеяния $\chi(b; \bar{p})$; этот вопрос рассматривается в следующем разделе.

Чтобы вычислить коэффициент теплопроводности, можно продолжать аналогичные вычисления. Следующее соотношение

$$Y^x = v_x \left(\frac{v^2}{2} - \frac{5k_B T}{2m} \right) \varphi_1^{\text{равн}} \sim [Y_{1,1}(\vartheta_v, \Phi_v) - Y_{1,-1}(\vartheta_v, \Phi_v)] \quad (\text{V.150})$$

позволяет разложить скалярную функцию $\bar{B}(v)$ [см. (V.111б)] по полиномам Сонина $S_{3/2}^{(r)}$; в первом приближении имеем

$$\kappa_{(1)} = \frac{25k_B T C_v}{16\Omega^{(2)}(2)} \equiv \frac{5C_v \eta_{(1)}}{2}. \quad (\text{V.151})$$

Эта величина также положительная и не зависит от плотности.

4.4. Коэффициенты переноса для специальных моделей

Как правило, интеграл (V.148) нельзя вычислить в квадратурах и, за исключением нескольких простых моделей, приходится использовать численные методы. Тем не менее эти модели весьма полезны. Рассмотрим некоторые из них.

1. *Твердые шары.* Из (IV.41) сразу получим

$$\begin{aligned}\phi^{(l)}(\bar{p}) &= \frac{a^2}{2} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \bar{p} \int_0^\pi \sin \chi (1 - \cos^l \chi) d\chi = \\ &= \frac{a^2}{2} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \bar{p} \left[2 - \frac{1 + (-1)^l}{l+1} \right].\end{aligned}\quad (\text{V.152})$$

Подставляя этот результат в (V.147), легко находим, что

$$\Omega^{(l)}(r) = \frac{V\pi}{4} a^2 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \left[2 - \frac{1 + (-1)^l}{l+1} \right] (r+1)!, \quad (\text{V.153})$$

а из (V.145a), (V.146) и (V.153) определим первое приближение

$$\eta_{(1)} = \frac{5}{16a^2} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (\text{V.154})$$

$$\kappa_{(1)} = \frac{75}{64a^2} \left(\frac{k_B^3 T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (\text{V.155})$$

Эти результаты составляют чрезвычайно важный этап в решении проблемы, рассматриваемой в данной монографии, так как они являются первыми окончательными результатами неравновесной статистической механики: мы, наконец, получили явные формулы, связывающие между собой макроскопические характеристики системы (коэффициенты переноса) с механическими характеристиками молекул (в данном случае — с диаметром твердых шаров). Ряд других примеров будет приведен позднее.

Используя ту же формулу (V.153), можно оценить пределы применимости первого приближения, по крайней мере для случая коэффициента сдвиговой вязкости. В самом деле, из (V.149) получим

$$b_{12} = -\frac{b_{11}}{4}, \quad b_{22} = \frac{205b_{11}}{48}, \quad (\text{V.156})$$

так что (V.145b) приводится к виду

$$\eta_{(2)} = \eta_{(1)} [1 + 0,014], \quad (\text{V.157})$$

откуда следует общий вывод: поправки, обусловленные членами более высокого порядка в разложениях по полиномам Сонина, составляют лишь несколько процентов; кроме того, они слабо зависят от температуры. Эти выводы подтверждают эффективность данного метода вычисления коэффициентов переноса.

2. *Степенной закон отталкивания.* Следует ожидать, что при достаточно высоких температурах в характеристиках переноса в разреженном газе основную роль будут играть силы отталкивания. Однако описание сил отталкивания с помощью модели твердых шаров является слишком приближенным, и предпочтительнее

использовать степенной закон отталкивания (IV.35); здесь же содержится случай твердых шаров; достаточно положить $d = V_0 a^n$ и перейти к пределу $n \rightarrow \infty$. Для большинства молекул удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными достигается, если для показателя n выбрать значение из диапазона $9 \leq n \leq 14$ (напомним, что для максвелловских молекул $n = 4$).

Функции $\phi^{(l)}(\bar{p})$ нельзя вычислить аналитически, однако соотношения (IV.27), (IV.36)—(IV.38) показывают, что

$$\phi^{(l)}(\bar{p}) = 2 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{dn}{k_B T} \right)^{2/n} \bar{p}^{-(1-4/n)} A^{(l)}(n), \quad (V.158)$$

где

$$A^{(l)}(n) = \int_0^\infty y [1 - \cos^l \chi(y)] dy \quad (V.159)$$

зависит только от l и от n . Для максвелловских молекул функция $\phi^{(l)}(\bar{p})$ не зависит от $\bar{p}$.

Подставляя (V.158) в (V.147), приходим к выражению

$$\Omega^{(l)}(r) = \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} A^{(l)}(n) \left(\frac{dn}{k_B T} \right)^{2/n} \Gamma \left[2 + r - \left(\frac{2}{n} \right) \right], \quad (V.160)$$

из которого следует формула

$$\eta_{(1)} = \frac{\frac{5}{8} \left(\frac{mk_B}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{k_B}{dn} \right)^{2/n} T^{1/2+2/n}}{\left\{ \Gamma \left[4 - \left(\frac{2}{n} \right) \right] A^{(2)}(n) \right\}}. \quad (V.161)$$

Типичные значения величины $A^{(2)}(n)$ приводятся в следующей таблице:

n	$A^{(2)}$
4	0,308
6	0,283
14	0,280
∞	$1/3$

(V.162)

Отметим непрерывное усиление температурной зависимости по сравнению с законом пропорциональности $\sqrt{T}$ для твердых шаров [при $n = \infty$ формула (V.161) сводится к (V.154)] до линейной зависимости от T для максвелловских молекул [в этом случае формула (V.161) будет точной].

3. *Потенциал Сазерленда.* Для реальных межмолекулярных взаимодействий, описываемых потенциалами типа Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-6} \right], \quad (\text{V.163})$$

получаются сложные выражения и требуется использовать численные методы. Тем не менее представляет интерес рассмотреть модель, включающую силы притяжения, чтобы увидеть, какое влияние они оказывают на коэффициенты переноса. К этому типу относится модель Сазерленда; ей соответствует потенциал взаимодействия

$$V(r) = V^S(r) - \epsilon V^A(r), \quad (\text{V.164})$$

где V^S — потенциал твердых шаров диаметром a , а слагаемое $-\epsilon V^A$ описывает слабое притяжение между молекулами [$0 < \epsilon/k_B T \ll 1$, $V^A(r)$ — безразмерная положительная функция порядка единицы].

Как показано в приложении B, столкновительные интегралы $\Omega^{(1)}(r)$ можно разложить в ряды по степеням параметра $\epsilon/k_B T$ и получить следующее выражение для коэффициента сдвиговой вязкости:

$$\eta_{(1)} = \frac{\eta_{(1)}^S}{\left(1 + \frac{\epsilon}{k_B T} i^{(2)} \right)}, \quad (\text{V.165})$$

где $\eta_{(1)}^S$ — соответствующее значение для твердых шаров и $i^{(2)}$ — числовая постоянная.

В случае когда

$$V^A(r) = \left(\frac{a}{r} \right)^\gamma, \quad (\text{V.166})$$

коэффициент $i^{(2)}$ можно вычислить; например, $i^{(2)} = 1,667$ при $\gamma = 6$.

Член в знаменателе, пропорциональный $1/T$, иллюстрирует влияние сил притяжения при высоких температурах, тем не менее вследствие приближенного характера этой модели точную формулу (V.165) не следует принимать слишком серьезно при ее сопоставлении с экспериментальными данными. Более правильно считать, что эта формула Сазерленда дает полезные указания относительно аппроксимации экспериментальных данных.

В общем случае рассматриваемые здесь модели являются слишком грубыми и не позволяют провести детальное сравнение теории с экспериментальными данными. За исключением общих свойств, таких, как отсутствие зависимости коэффициентов переноса от плотности или простая связь (V.151) между η и κ (которая продол-

жает хорошо выполняться в более высоких приближениях), для проведения точного сравнения требуется вычислить столкновительные интегралы для более реальных потенциалов (например, для потенциала Леннарда-Джонса). Тогда такое сравнение результатов оказывается довольно успешным ¹⁾.

5. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

5.1. Уравнение Больцмана—Лоренца и самодиффузия

В данной книге в основном обсуждаются простые среды, состоящие из тождественных (и бесструктурных) молекул. Однако в теории броуновского движения рассматривалась ситуация, в которой одна частица ($\mathcal{B}$ -частица) играла особую роль; это приводило к важному явлению *диффузии*.

В действительности диффузия является процессом, возникающим в любой смеси. Здесь будет рассматриваться только один особый случай, а именно смесь из частиц сорта 1 и сорта 2 с плотностями n_1 и n_2 соответственно в предельном случае, когда $n_1/n_2 \rightarrow 0$. В то же время предполагается, что частицы обоих сортов *механически тождественны*. Таким образом, в этой воображаемой среде все молекулы имеют одинаковые молекулярные характеристики, но снабжены «метками», которые позволяют отличать одни из них от других. В эксперименте в качестве таких меток может использоваться, например, радиоактивный распад разреженной примеси изотопов (если пренебречь небольшим различием в массах) или некоторая ядерно-спиновая характеристика. Макроскопический перенос, который связан с движением таких разреженных компонентов, называется *самодиффузией*.

Если плотность частиц сорта 1 достаточно мала, то взаимодействием между молекулами этого типа можно будет пренебречь (как в теории броуновского движения). Тогда задача описания поведения этих молекул будет сводиться к задаче о движении одной выделенной частицы в среде, состоящей из точно таких же частиц. Мы уже отмечали, что нет такого метода, который позволил бы исследовать детерминированное движение каждой выделенной молекулы в единичном эксперименте. Тем не менее статистическая механика дает полезную информацию о поведении одной молекулы в серии экспериментов или о поведении ансамбля (независимых) тождественных частиц в одном эксперименте.

Самодиффузия и сопутствующие ей явления оказываются особенно простыми свойствами газов и жидкостей; им уделяется значительное внимание, особенно при современном развитии методов

¹⁾ См. работу Гиршфельдера и др. [47].

численного эксперимента (гл. XII). В случае разреженного газа это явление описывается *уравнением Больцмана—Лоренца*, которое кратко рассматривается ниже.

Предположим, что меченые частицы описываются одночастичной функцией распределения, которая в данном разделе обозначается через $f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ ¹⁾. В целях упрощения предположим, что при $t = 0$ молекулы сорта 2 находятся в тепловом равновесии; тогда их функция распределения, обозначаемая просто через f_1 , имеет вид [см. (IV.122)]

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = n_2 \varphi_1^{\text{равн}}(v). \quad (\text{V.167a})$$

Теперь можно последовательно повторить аргументы Больцмана и рассчитать эволюцию во времени неравновесной функции распределения $f_{s,1}$. Задача значительно упрощается по следующим причинам.

1. Вероятность столкновения двух частиц сорта 1 между собой чрезвычайно мала по сравнению с вероятностью столкновения между частицами различных сортов (в n_1/n_2 меньше).
2. При этом функция распределения частиц сорта 2 лишь незначительно отклоняется (снова параметром малости служит отношение n_1/n_2) от равновесной функции при очень редких столкновениях частиц сорта 2 с частицами сорта 1; следовательно, формула (V.167a) приближенно выполняется во все моменты времени:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = n_2 \varphi_1^{\text{равн}}(v) + O\left(\frac{n_1}{n_2}\right). \quad (\text{V.167б})$$

Используя эти два условия, легко получить уравнение

$$\begin{aligned} \partial_t f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) + \mathbf{v} \frac{\partial f_{s,1}}{\partial \mathbf{r}} = n_2 \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) - f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1)] d\Omega + O\left(\frac{n_1}{n_2}\right). \end{aligned} \quad (\text{V.168})$$

Здесь σ — эффективное сечение столкновения молекулы сорта 1 с молекулой сорта 2, которое не зависит от сортов частиц, так как они механически тождественны. При $n_1 \rightarrow 0$ плотность n_2 стано-

¹⁾ В предельном случае, когда плотность частиц сорта 1 стремится к нулю, функция $f_{s,1}$ описывает статистические характеристики одной заданной молекулы в среде, состоящей из точно таких же частиц; динамика этой выделенной частицы часто называется *собственным движением* (self-motion), и этим объясняется появление индекса s .

вится равной суммарной плотности n . Следовательно, уравнение (V.168) можно переписать в виде

$$\partial_t f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) + \mathbf{v} \frac{\partial f_{s,1}}{\partial \mathbf{r}} = n C_s^{(1)} f_{s,1}, \quad (\text{V.169})$$

где оператор столкновений Больцмана—Лоренца

$$C_s^{(1)} f_{s,1} \equiv \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) - f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1)] d\Omega \quad (\text{V.170})$$

является линейным.

Аналогично для преобразования Фурье функции $f_{s,1}$,

$$f_{s,q}(\mathbf{v}; t) = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}, \quad (\text{V.171})$$

(полагая $\mathbf{q} = q\mathbf{1}_x$) имеем

$$\partial_t f_{s,q} + iqv_x f_{s,q} = n C_s^{(1)} f_{s,q}. \quad (\text{V.172})$$

Читателю предлагается в качестве упражнения показать, что при определении скалярного произведения в виде (V.7) выполняется соотношение

$$\langle f | C_s^{(1)} | f \rangle \leq 0, \quad (\text{V.173})$$

в котором знак равенства возможен только тогда, когда

$$|f\rangle \equiv |\phi_1^0\rangle \equiv |\varphi_1^{\text{равн}}\rangle. \quad (\text{V.174})$$

Этот результат делает очевидным основное отличие рассматриваемого случая от уравнения Больцмана: теперь имеется лишь один инвариант столкновений, который соответствует числу меченых частиц, так как они могут свободно обмениваться импульсом и энергией со средой. Эта ситуация аналогична теории броуновского движения, за исключением того, что теперь все частицы являются механически тождественными. В частности, соотношения (V.173) и (V.174) гарантируют, что в пределе при $t \rightarrow \infty$ единственной сохраняющейся модой в рассматриваемой задаче является плотность меченых частиц

$$n_{s,q}(t) = \int f_{s,q}(\mathbf{v}; t) d\mathbf{v}. \quad (\text{V.175})$$

Она, конечно, будет подчиняться уравнению диффузии

$$\partial_t n_{s,q} = -q^2 D n_{s,q}(t), \quad (\text{V.176})$$

где D — коэффициент самодиффузии.

Формальная аналогия между выражениями (V.172)—(V.174) и (II.63), (II.85), (II.86) избавляет нас от необходимости вычисления коэффициента D ; мы можем просто воспользоваться выражением (II.103) и записать

$$D = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \langle \phi_1^0 | v_x \frac{1}{nC_s^{(1)} - \varepsilon} v_x | \phi_1^0 \rangle. \quad (\text{V.177})$$

Следуя методу, изложенному в разд. 3 данной главы, это выражение можно переписать в виде

$$D = \int v_x \chi_s(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (\text{V.178})$$

где χ_s — решение уравнения

$$nC_s^{(1)} \chi_s = v_x \Phi_1^{\text{равн}}(v), \quad (\text{V.179})$$

удовлетворяющее вспомогательному условию

$$\langle \phi_1^0 | \chi_s \rangle \equiv \int \chi_s(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 0. \quad (\text{V.180})$$

Задача (V.179), (V.180) аналогична задаче, исследовавшейся в разд. 4.2, и к ней можно применить вариационный принцип. Мы просто приводим результат первого приближения:

$$D_{(1)} = \frac{3k_B T}{8mn\Omega^{(1)}(1)}. \quad (\text{V.181})$$

Для жестких сфер в соответствии с (V.153) это выражение сводится к виду

$$D_{(1)} = \frac{3}{8na^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (\text{V.182})$$

Другие аспекты проблемы самодиффузии будут обсуждаться позднее.

5.2. Кинетические модели

Мы исследовали наиболее традиционные аспекты теории уравнения Больцмана: как в нелинейном, так и в линейном случаях мы показали, как это уравнение приводит к обоснованию макроскопической гидродинамики, и получили выражения для коэффициентов переноса.

Несмотря на большую важность этих проблем, в частности в связи с возможными обобщениями на плотные системы, они не описывают ряд интересных явлений, которые по крайней мере в принципе, также можно изучать с помощью уравнения Больцмана. Здесь имеются в виду все процессы, которые быстро протекают во времени и (или) в пространстве: пограничные слои, сильные ударные волны и т. д. В случае нелинейной теории метод Чепмена—Энскога, по-видимому, не дает решения этих задач (уравнения Барнета не привели к каким-либо успехам), а в линейной области ряды теории возмущений по степеням q не позволяют определить собственные значения неоднородного оператора Больцмана при больших волновых числах.

Следовательно, необходимо разработать другие методы решения. Примером подобных обобщений является привлекательный метод моментов Грэда, который позволяет исследовать течения при условиях, далеко выходящих из области применимости градиент-

ного разложения Чепмена—Энскога¹⁾. Однако этот метод здесь не рассматривается, так как такие задачи более характерны для гидродинамики, чем для статистической механики.

Очевидно, что трудности решения уравнения Больцмана, вообще говоря, как в нелинейном, так и в линейном случае в основном обусловлены сложностью интеграла столкновения. Поэтому заманчиво применить приближенные модельные уравнения, сохраняющие основные особенности уравнения Больцмана, но имеющие более простое решение. Одно из таких уравнений (модель БГК, впервые предложенная Батнагаром, Гроссом и Круком) уже рассматривалось в гл. IV при обсуждении нормальных решений в теории Гильберта. В соответствии с этой моделью уравнение Больцмана заменяется уравнением [ср. (IV.190)]

$$\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = \nu_{\text{рел}} [f_1^{(0)} - f_1]; \quad (\text{V.183})$$

здесь $\nu_{\text{рел}}$ — не зависящая от скорости частота столкновений (порядка $r_0^2 n \langle v \rangle$), а параметры $n(\mathbf{r}; t)$, $u(\mathbf{r}; t)$, $T(\mathbf{r}, t)$, которые содержатся в локально максвелловской функции распределения $f_1^{(0)}$, таковы, что функция $f_1^{(0)}$ дает точные значения макроскопических моментов [см. (IV.204)]. Это уравнение воспроизводит две характерные особенности уравнения Больцмана.

1. Уравнения сохранения удовлетворяются тривиально, так как по определению

$$\int \psi_\alpha f_1 d\mathbf{v} = \int \psi_\alpha f_1^{(0)} d\mathbf{v} \quad (\alpha = 1, \dots, 5), \quad (\text{V.184})$$

где ψ_α ($\alpha = 1, \dots, 5$) — инварианты столкновений (IV.95).

2. Оно удовлетворяет H -теореме вследствие того, что

$$\begin{aligned} \nu_{\text{рел}} \int (f_1^{(0)} - f_1) \ln f_1 d\mathbf{v} &\equiv \nu_{\text{рел}} \int (f_1^{(0)} - f_1) \ln \frac{f}{f_1^{(0)}} d\mathbf{v} + \\ &+ \nu_{\text{рел}} \int (f_1^{(0)} - f_1) \ln f_1^{(0)} d\mathbf{v} \leq 0 \end{aligned} \quad (\text{V.185})$$

с учетом (IV.99) и (V.184). Из (V.184) также следует что

$$\int (f_1^{(0)} - f_1) \ln f_1^{(0)} d\mathbf{v} = 0. \quad (\text{V.186})$$

В действительности простота уравнения (V.183) оказывается обманчивой. Это уравнение имеет сильную нелинейность, так как локальные параметры n , u и T должны определяться через функцию f_1 таким образом, чтобы удовлетворялись соотношения (V.184); поэтому не очевидно, будет ли в действительности нелинейная модель БГК приводить к существенным упрощениям при рассмотрении сложных течений.

¹⁾ См. работы Грэда [38] и Черчиньяни [11].

Тем не менее линеаризованный вариант модели БГК приводит к очевидным преимуществам. Воспользуемся в уравнении (V.183) разложением относительно состояния абсолютного равновесия, записывая

$$f_1 = f_1^{\text{равн}} + \delta f_1, \\ f_1^{(0)} = \left[1 + \frac{\delta n(r; t)}{n} + \frac{m \delta u(r; t) \cdot v}{k_B T} + \right. \\ \left. + \frac{\delta T(r; t)}{T} \left(\frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \right] f_1^{\text{равн}}(v). \quad (\text{V.187})$$

Тогда в обозначениях теории абстрактных векторных пространств [см. (V.7) и (V.13)] уравнение (V.183) можно переписать в виде

$$\partial_t f_q + i q v_x f_q = v_{\text{рел}} \left\{ \left[\sum_{\alpha=1}^5 \langle \phi_\alpha^0 | f_q \rangle \phi_\alpha^0(v) \right] - f_q(v; t) \right\}, \quad (\text{V.188})$$

где мы ввели преобразование Фурье (V.67) функции δf_1 .

Следующий альтернативный «вывод» этого уравнения допускает систематические уточнения. Будем исходить из точного линеаризованного уравнения Больцмана (V.68) и использовать формальное разложение оператора столкновений по полной системе базисных функций $|\phi_j\rangle$, в которой в качестве первых пяти элементов содержатся сохраняющиеся собственные состояния $|\phi_\alpha^0\rangle$:

$$|\phi_\alpha\rangle \equiv |\phi_\alpha^0\rangle \quad (\alpha = 1, \dots, 5). \quad (\text{V.189})$$

[В качестве векторов $|\phi_j\rangle$ можно взять, например, полиномы Сонина (V.30)]. Теперь запишем

$$nC = - \sum_{j, j'} |\phi_j\rangle v_{jj'} \langle \phi_{j'}|, \quad (\text{V.190})$$

где

$$v_{jj'} = - \langle \phi_j | nC | \phi_{j'} \rangle. \quad (\text{V.191})$$

Вследствие (V.189) и замечания, следующего за формулой (V.11), имеем

$$v_{\alpha\beta} = v_{j\alpha} = v_{\alpha j} = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, 5). \quad (\text{V.192})$$

Теперь предположим, что при значениях j и (или) j' , превышающих некоторое заданное число M , для матричных элементов $v_{jj'}$ можно использовать следующую аппроксимацию:

$$v_{jj'} \approx v_M \delta_{jj'} \quad (j \text{ и /или/ } j' > M). \quad (\text{V.193})$$

Тогда имеем

$$nC \approx - \sum_{j, j'=1}^M |\phi_j\rangle v_{jj'} \langle \phi_{j'}| + v_M \sum_{j>M} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| = \\ = - \sum_{j, j'=1}^M |\phi_j\rangle (v_{jj'} + v_M \delta_{jj'}) \langle \phi_{j'}| + v_M \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| = \\ = - \sum_{j, j'=1}^M |\phi_j\rangle (v_{jj'} + v_M \delta_{jj'}) \langle \phi_{j'}| + v_M, \quad (\text{V.194})$$

где использовалось свойство полноты системы функций $|\phi_j\rangle$. Следовательно, получим уравнение

$$\partial_t f_q + i q v_x f_q \approx - \left\{ \left[\sum_{j, j'=1}^M (v_{jj'} + v_M \delta_{jj'}) \langle \phi_j | f_q \rangle \phi_{j'}(v) \right] - v_M f_q(v; t) \right\}. \quad (\text{V.195})$$

Из (V.189) и (V.192) следует, что это модельное уравнение сводится к исходной модели БГК при $M = 5$; кроме того, мы имеем систематическую процедуру, которая при выборе достаточно большого значения M в конечном счете приводит к точному решению.

Как будет показано ниже, главным преимуществом этих модельных уравнений является то, что для них можно получить точное решение при *всех* значениях q и t (по крайней мере с помощью ЭВМ, если число M не мало). Однако сначала рассмотрим следствия, вытекающие из уравнения модели БГК для коэффициентов переноса. Правая часть уравнения (V.188) обладает, конечно, всеми характерными свойствами оператора Больцмана. В частности, если положить

$$nC^{\text{БГК}} f_q \equiv v_{\text{рел}} \left\{ \left[\sum_{\alpha=1}^5 \langle \phi_\alpha^0 | f_q \rangle \phi_\alpha^0(v) \right] - f_q(v) \right\}, \quad (\text{V.196})$$

то легко проверить, что

$$\langle f | nC^{\text{БГК}} | f \rangle \leq 0, \quad (\text{V.197})$$

где знак равенства возможен только тогда, когда f является линейной комбинацией функций ϕ_α^0 . Кроме того, за исключением этих функций ϕ_α^0 , все остальные собственные функции ϕ_j^0 принадлежат одному и тому же собственному значению $-v_{\text{рел}}$:

$$\lambda_j^0 = \frac{\langle \phi_j^0 | nC^{\text{БГК}} | \phi_j^0 \rangle}{\langle \phi_j^0 | \phi_j^0 \rangle} = -v_{\text{рел}} \quad (j \notin \{\alpha\}). \quad (\text{V.198})$$

Это существенно упрощающее проблему свойство следует из того, что первый член в правой части (V.196) обращается в нуль при любой функции f_q , ортогональной к функциям ϕ_α^0 .

Из соотношения (V.197) следует, что все операции, которые приводили к выражениям для гидродинамических мод при малых волновых числах, остаются без изменений; таким образом, имеем [см. (V.87) и (V.88)]

$$\begin{aligned} \lambda_\alpha^{(2)} &= - \sum_{j \notin \{\alpha\}} \langle \phi'_\alpha | v_x | \phi'_j \rangle \frac{1}{\lambda_j^0} \langle \phi'_j | v_x | \phi'_\alpha \rangle = \\ &= v_{\text{рел}} \sum_{j \notin \{\alpha\}} \langle \phi'_\alpha | v_x | \phi'_j \rangle \langle \phi'_j | v_x | \phi'_\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.199})$$

Эти выражения можно упростить, используя (V.86):

$$\begin{aligned}\lambda_{\alpha}^{(2)} &= v_{\text{рел}} \sum_j \langle \phi'_{\alpha} | v_x | \phi'_j \rangle \langle \phi'_j | (v_x - \lambda_{\alpha}^{(1)}) | \phi'_{\alpha} \rangle = \\ &= v_{\text{рел}} \langle \phi'_{\alpha} | v_x (v_x - \lambda_{\alpha}^{(1)}) | \phi'_{\alpha} \rangle.\end{aligned}\quad (\text{V.200})$$

Матричные элементы в (V.200) легко вычисляются с помощью выражений (V.84); тогда для коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности получим [см. (V.93) и (V.94)]

$$\begin{aligned}\eta &= \rho \lambda_3^{(2)} = \frac{nk_B T}{v_{\text{рел}}}, \\ k &= \rho C_p \lambda_5^{(2)} = \frac{5nk_B T C_v}{3v_{\text{рел}}} = \frac{5C_v \eta}{3}.\end{aligned}\quad (\text{V.201})$$

Так как теперь имеется только одна характеристическая частота $v_{\text{рел}}$, важное соотношение (V.151) нарушается (вследствие появления дополнительного множителя $3/2$); тем не менее при правильном выборе частоты $v_{\text{рел}}$ мы получим приблизительно те же результаты, что и из уравнения Больцмана.

Известно, что кинетические модели находят наиболее широкое применение при рассмотрении функций распределения с произвольными q и t , т. е. вне гидродинамического режима, в котором с успехом можно использовать более точные методы. Однако даже для исходной модели БГК (V.188) и тем более для обобщенного ее варианта (V.195) алгебраическая структура решения оказывается чрезвычайно громоздкой. По этой причине мы предпочитаем проиллюстрировать данный метод на упрощенном варианте модели БГК, который можно построить для уравнения Больцмана—Лоренца (V.169). Нетрудно применить рассуждения БГК к этому последнему уравнению и получить

$$\partial_t f_{s,q} + iqv_x f_{s,q} = v_{s,\text{рел}} \left[\Phi_1^{\text{равн}}(v) \left(\int f_{s,q}(\mathbf{v}'; t) d\mathbf{v}' \right) - f_{s,q}(\mathbf{v}; t) \right], \quad (\text{V.202})$$

где $v_{s,\text{рел}}$ по-прежнему является феноменологической постоянной. Уравнение (V.202) проще, чем уравнение (V.188) или (V.195), вследствие того, что у рассматриваемого сейчас столкновительного члена имеется только один инвариант столкновений. Решение уравнения (V.202) находится с помощью преобразования Лапласа

$$\tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} f_{s,q}(\mathbf{v}; t) dt. \quad (\text{V.203})$$

Имеем

$$\begin{aligned}(-i\omega + iqv_x + v_{s,\text{рел}}) \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) &= \\ &= v_{s,\text{рел}} \Phi_1^{\text{равн}}(v) \left(\int \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}', \omega) d\mathbf{v}' \right) + f_{s,q}(\mathbf{v}; t=0).\end{aligned}\quad (\text{V.204})$$

В целях упрощения предположим, что при $t = 0$ неравновесная функция распределения меченых частиц является максвелловской

$$f_{s,q}(\mathbf{v}; t = 0) = n_{s,q}(t = 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v), \quad (\text{V.205})$$

где $n_{s,q}$ — преобразование Фурье локальной плотности. Подставляя это выражение в (V.204), получим

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) = & \frac{1}{-i\omega + iqv_x + v_{s\text{ рел}}} \varphi_1^{\text{равн}}(v) \times \\ & \times \left[n_{s,q}(t = 0) + v_{s\text{ рел}} \left(\int \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) d\mathbf{v} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.206})$$

Решение $\tilde{f}_{s,q}$ данного интегрального уравнения можно найти, интегрируя обе его части по v ; полагая

$$\Omega(q; \omega) = \int \frac{\varphi_1^{\text{равн}}}{-i\omega + iqv_x + v_{s\text{ рел}}} dv, \quad (\text{V.207})$$

имеем

$$\int \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) d\mathbf{v} = \frac{\Omega(q; \omega) n_{s,q}(t = 0)}{1 - v_{s\text{ рел}} \Omega(q; \omega)}. \quad (\text{V.208})$$

Подставляя (V.208) обратно в правую часть (V.206), находим искомое решение, пригодное при всех значениях q и ω . С помощью обратного преобразования Лапласа получим $f_{s,q}(\mathbf{v}; t)$ при всех q и t .

Вместо того чтобы продолжить анализ этого общего решения, рассмотрим более детально преобразование Фурье—Лапласа плотности

$$\tilde{n}_{s,q}(\omega) = \int \tilde{f}_{s,q}(\mathbf{v}; \omega) dv. \quad (\text{V.209})$$

В ч. Г показано, что эта величина может быть определена экспериментально в широком диапазоне значений q и ω .

Согласно (V.208), свойства функции $\tilde{n}_{s,q}(\omega)$ полностью определяются функцией $\Omega(q, \omega)$. Аналитически можно исследовать следующие два предельных случая.

1. *Случай малых q и ω .* Замечая, что основной вклад в интеграл (V.207) дают значения $v \approx \sqrt{k_B T/m}$, рассмотрим случай, когда

$$q \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \text{ и } \omega \ll v_{s\text{ рел}}. \quad (\text{V.210})$$

В этом случае можно разложить знаменатель подынтегральной функции в (V.207) следующим образом:

$$\begin{aligned} \Omega(q; \omega) = & \frac{1}{v_{s\text{ рел}}} \int \varphi_1^{\text{равн}}(v) \left[1 - \frac{iqv_x - i\omega}{v_{s\text{ рел}}} + \left(\frac{iqv_x}{v_{s\text{ рел}}} \right)^2 + \right. \\ & \left. + O(q^3, \omega^2) \right] dv = \frac{1}{v_{s\text{ рел}}} \left[1 + \frac{i\omega}{v_{s\text{ рел}}} - \left(\frac{q}{v_{s\text{ рел}}} \right)^2 \frac{k_B T}{m} + O(q^3, \omega^2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.211})$$

Следовательно,

$$\tilde{n}_{s,q}(\omega) = \frac{n_{s,q}(t=0)}{-i\omega + Dq^2}, \quad (\text{V.212})$$

т. е. плотность описывается распределением Лоренца, характерным для диффузионных процессов. Коэффициентом самодиффузии является [ср. (II.108)]

$$D = \frac{k_B T}{m v_{s \text{ рел}}}. \quad (\text{V.213})$$

Так как формула (V.212) справедлива при низких частотах, мы заключаем, что, используя обращение преобразования Лапласа

$$n_{s,q}(t) \underset{q \rightarrow 0, t \rightarrow \infty}{\approx} -\frac{1}{2\pi i} \int_{\mathfrak{S}} \frac{d\omega e^{-i\omega t}}{(\omega + iDq^2)} n_{s,q}(0) \quad (\text{V.214})$$

(где контур $\mathfrak{S}$ расположен выше вещественной оси), мы получим результат, справедливый при больших временах (и малых q). Элементарное вычисление с помощью теории вычетов приводит к экспоненциальной зависимости

$$n_{s,q}(t) \underset{q \rightarrow 0, t \rightarrow \infty}{\approx} \exp(-Dq^2 t) n_{s,q}(0). \quad (\text{V.215})$$

2. *Случай больших q и ω .* В противоположном режиме, когда

$$q \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \text{ и } \omega \gg v_{s \text{ рел}}, \quad (\text{V.216})$$

получим

$$\Omega(q; \omega) = \int \frac{\varphi_1^{\text{равн}}(v)}{-i\omega + iqv_x} dv + O\left(\frac{1}{\omega^2}, \frac{1}{q^2}\right). \quad (\text{V.217})$$

Этот интеграл можно вычислить в квадратурах, однако проще сначала подставить данное разложение в (V.208); при этом получим

$$\tilde{n}_{s,q}(\omega) = \int \frac{\varphi_1^{\text{равн}}(v)}{-i\omega + iqv_x} \left[1 + O\left(\frac{1}{\omega}, \frac{1}{q}\right) \right] n_{s,q} dv (t=0) \quad (\text{V.218})$$

и, применяя обратное преобразование Фурье, имеем

$$n_{s,q}(t) \approx \left[\int e^{-iqv_x t} \varphi_1^{\text{равн}}(v) dv \right] n_{s,q}(t=0). \quad (\text{V.219})$$

Этот результат должен быть справедливым при малых временах и больших волновых числах.

Интеграл Гаусса, входящий в (V.129), легко вычисляется, что дает

$$n_{s,q}(t) \underset{q \rightarrow \infty, t \rightarrow 0}{\approx} \exp\left[-\frac{q^2 t^2}{2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)\right] n_{s,q}(0). \quad (\text{V.220})$$

Этот гауссов закон затухания по времени не зависит от частоты столкновений $v_{s \text{ рел}}$, что закономерно, так как меченые частицы испытывают столкновения с частицами среды на временах порядка

$v_{s\text{ рел}}^{-1}$: на более коротких интервалах времени их движение является свободным.

Следовательно, формула (V.208) дает правильное асимптотическое поведение плотности $n_{s,q}$ в обоих предельных случаях, рассматривавшихся выше. Однако она является более общей, описывая сложную динамику в случаях, когда порядки величин параметров $q \sqrt{k_B T/m}$, ω и $v_{s\text{ рел}}$ совпадают ¹⁾. Эту задачу едва ли можно было решить, используя полное уравнение Больцмана—Лоренца.

Анализ подобного рода с успехом применялся к исследованию рассеяния нейтронов в разреженных газах, которое рассматривается в ч. Г. Аналогичные вычисления, в которых содержатся более сложные алгебраические выкладки без новых идей, можно также выполнить для полной модели БГК (V.188) и ее обобщенного варианта (V.195).

¹⁾ Функция Ω совпадает с комплексным интегралом вероятностей, приведенным в таблицах Фаддеевой и Терентьева [26].

VI

Теория Энскога плотного газа из твердых шаров

1. ВВЕДЕНИЕ

С помощью уравнения Больцмана можно успешно изучать свойства газов до тех пор, пока параметр nr_0^3 (n — плотность, r_0 — радиус действия сил) достаточно мал; однако с увеличением плотности условия применимости этого уравнения нарушаются, так как становятся существенными процессы с участием более чем двух частиц. Основываясь на исходных предпосылках Больцмана, чрезвычайно трудно построить систематическое обобщение теории, в котором последовательно учитывались бы трехчастичные, четырехчастичные, ..., n -частичные процессы, и, как показано в гл. VIII и X, такое обобщение наилучшим образом осуществляется с помощью современных методов теории многих тел. Тем не менее даже эти утонченные методы приводят к ряду серьезных трудностей как фундаментальных (например, коэффициенты переноса нельзя представить в виде разложений в ряды по степеням плотности), так и технических (чрезвычайная сложность вычислений), которые не позволяют продвинуться в явных вычислениях слишком далеко; в частности, эти методы мало что говорят нам об области высокой плотности, в которой $nr_0^3 \sim 1$.

Поэтому примечательно то, что по крайней мере для случая твердых шаров Энског сумел разработать в 1922 г. успешную эмпирическую теорию, основываясь на аргументах, подобных больцмановским. Кроме того, эта теория является полезным первым приближением для описания плотных систем; вводя дополнительные предположения, ее можно применить к описанию реальных сред. Идеи Энскога чрезвычайно просты.

1. Полностью пренебрегая многочастичными столкновениями, он описывает динамику частиц с помощью двухчастичных столкновений, как и в теории Больцмана. Не совсем ясно, почему это основное предположение оказывается качественно правильным.

2. Он учитывает то, что частота этих парных столкновений изменяется вследствие геометрических эффектов, аналогичных тем, которые вводились в теории равновесного уравнения состояния с помощью понятия *свободного объема*. Для равновесной системы из твердых шаров давление можно записать в виде

$$p = \frac{nk_B T}{1 - f_s}, \quad (\text{VI.1})$$

где с помощью коэффициента f_s учитывается тот факт, что молекулы конечного диаметра a занимают лишь некоторую часть полного объема; следовательно, эффективный объем, в котором могут перемещаться молекулы, уменьшается, а давление увеличивается. Из простых соображений размерности следует, что при низкой плотности

$$f_s \sim (na^3). \quad (\text{VI.2})$$

Аналогично этому мы полагаем, что частота столкновений будет увеличиваться вследствие этого же эффекта уменьшения свободного объема.

3. Энског учитывает *столкновительный перенос*; например, при столкновении изменение импульса $\Delta p = m(v'_1 - v_1) = -m(v' - v)$ каждой молекулы мгновенно передается из точки, в которой располагается центр одной молекулы, в точку, в которой располагается центр другой молекулы; это приводит к мгновенной передаче импульса через любую поверхность, лежащую между центрами молекул (и, следовательно, к увеличению давления).

Используя эти предположения, можно сразу сформулировать теорию Энскога.

2. УРАВНЕНИЕ ЭНСКОГА

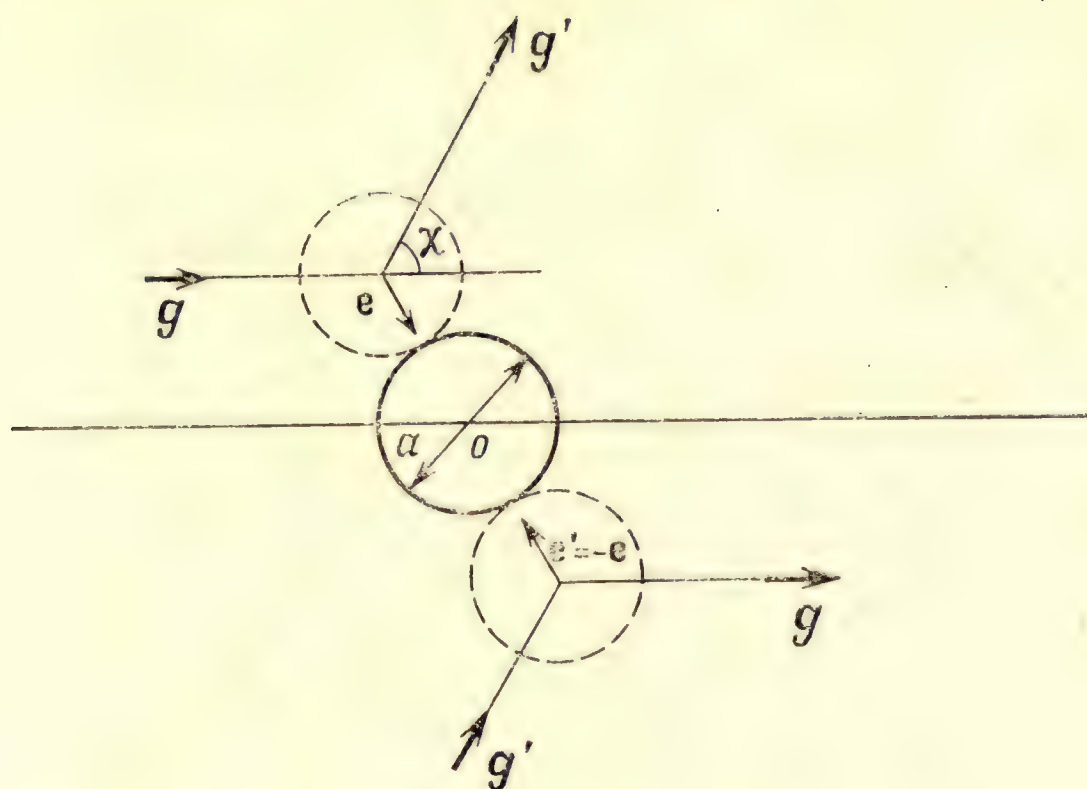
Как и в теории Больцмана, уравнение для одночастичной функции распределения имеет вид

$$\partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = (\partial_t f_1)_{\text{ст}}, \quad (\text{VI.3})$$

однако процедура вычисления интеграла столкновений видоизменяется. Рассмотрим, например, прямые столкновения; соответствующий член C' [см. (IV.69)] видоизменяется в двух отношениях:

- 1) вследствие конечного радиуса шаров столкновение не имеет места «в заданной точке»; вместо этого мы должны взять две функции распределения в точках, разделяемых расстоянием a ; точнее, мы осуществляем замену

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t) \Rightarrow f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) f_1(\mathbf{r} - a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1; t), \quad (\text{VI.4})$$



Фиг. VI.1. Геометрия столкновения твердых шаров.

где e — единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей центры молекул (фиг. VI.1, см. также гл. IV, разд. 3.1);
 2) мы изменяем частоту столкновений, вводя геометрический множитель Y^E , который зависит только от плотности частиц в точке соприкосновения молекул:

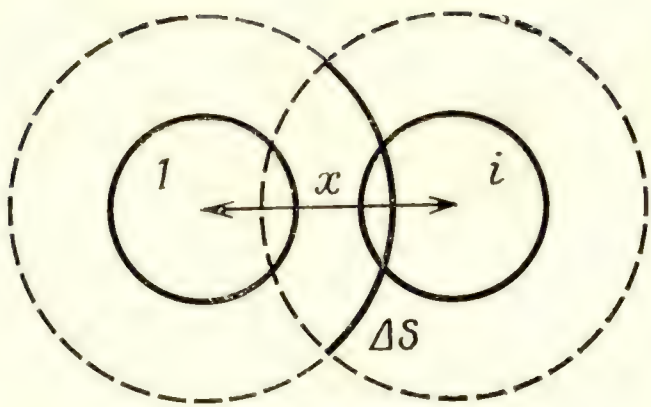
$$Y^E = Y^E \left[n \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} a \mathbf{e}; t \right) \right]. \quad (\text{VI.5})$$

Позднее мы увидим, как можно определить (прямо или косвенно) величину Y^E .

Видоизменяя аналогичным образом член C'' , соответствующий обратным столкновениям [см. (IV.72)], получим

$$\begin{aligned} (\partial_t f_1)_{\text{ст}} = & \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \left\{ Y^E \left[n \left(\mathbf{r} + \frac{a\mathbf{e}}{2}; t \right) \right] f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \times \right. \\ & \times f_1(\mathbf{r} + a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1'; t) - Y^E \left[n \left(\mathbf{r} - \frac{a\mathbf{e}}{2}; t \right) \right] \times \\ & \left. \times f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) f_1(\mathbf{r} - a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1; t) \right\} d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{VI.6})$$

Записывая это выражение, мы учли, что в случае обратного столкновения единичный вектор e' характеризуется свойством $e' = -e$ (фиг. VI.1). Кроме того, учитывая, что выражение (VI.6) справедливо только для твердых шаров, для эффективного сечения можно



Фиг. VI.2. Эффект экранирования при столкновении твердых шаров.

использовать выражения (IV.58) и (IV.77); тогда уравнение Энскога принимает вид

$$\begin{aligned} \partial_t f_1 + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = & a^2 \int d\mathbf{v}_1 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \times \\ & \times \left\{ Y^E \left[n \left(\mathbf{r} + \frac{a\mathbf{e}}{2}; t \right) \right] f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) f_1(\mathbf{r} + a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1; t) - \right. \\ & \left. - Y^E \left[n \left(\mathbf{r} - \frac{a\mathbf{e}}{2}; t \right) \right] f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) f_1(\mathbf{r} - a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1; t) \right\} d^2\mathbf{e}. \end{aligned} \quad (\text{VI.7})$$

Чтобы не загромождать изложение ссылками на предыдущие главы, напомним, что

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1' &= \mathbf{v}_1 - \mathbf{e}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}), \\ \mathbf{v}' &= \mathbf{v} + \mathbf{e}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}), \\ \mathbf{g} &= \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{VI.8})$$

Используем также обозначение

$$d^2\mu \equiv a^2 d^2\mathbf{e} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}). \quad (\text{VI.9})$$

Несмотря на то что позднее мы представим соображения, которые позволяют связать величину $Y^E(n)$ при любой плотности с равновесным давлением, полезно показать, как можно определить эту величину непосредственно, по крайней мере при низкой плотности, с помощью метода, который использовался еще Клаузиусом и Больцманом.

Отметим, что центр твердого шара не может находиться внутри «сферы влияния» (объемом $4\pi a^3/3$) любого другого шара. Следовательно, эффективный объем уменьшается в

$$(1 - 2b^E n) \quad (\text{VI.10})$$

раз, где b^E — общепринятое обозначение величины

$$b^E = \frac{2\pi a^3}{3}. \quad (\text{VI.11})$$

Следовательно, частота столкновений увеличивается в $(1 - 2b^E n)^{-1}$ раз.

Однако имеется еще эффект экранирования, приводящий к уменьшению частоты столкновений; предположим, что некоторая молекула i расположена на расстоянии x ($a < x < 2a$) от данной молекулы 1 (фиг. VI.2). Тогда часть ΔS сферы влияния молекулы 1 будет экранирована, т. е. центр третьей молекулы, сталкивающейся с молекулой 1 , не может располагаться на ΔS . Следовательно, частота столкновений уменьшается в $(1 - \overline{\Delta S}/S)$ раз, где $S = 4\pi a^2$ — площадь полной поверхности и $\overline{\Delta S}$ — средняя площадь экранированной поверхности,

которую можно оценить следующим образом. В интервале $(x, x + dx)$ имеется в среднем $4\pi n x^2 dx$ молекул, каждая из которых экранирует поверхность площадью $2\pi a (a - x/2)$. Следовательно, $\overline{\Delta S}$ определяется выражением

$$\overline{\Delta S} = \int_a^{2a} 4\pi n x^2 2\pi a \left(a - \frac{x}{2} \right) dx = \frac{11\pi^2 n a^5}{3}. \quad (\text{VI.12})$$

Комбинируя результаты (VI.10) и (VI.12), получим

$$Y^E = \frac{1 - 11b^E n/8}{1 - 2b^E n} \approx 1 + \frac{5b^E n}{8}. \quad (\text{VI.13})$$

Можно показать, что этот результат полностью согласуется со значением Y^E , вычисленным по равновесному давлению.

3. УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ

Как и в случае разреженных газов, можно вывести уравнения сохранения. При этом также является существенным то, что мы рассматриваем твердые шары, ибо только в этом случае можно отождествить плотность полной энергии с плотностью кинетической энергии.

Из уравнения (VI.3) для каждой из пяти сохраняющихся величин $\psi_\alpha = \{1, \mathbf{v}, v^2/2\}$ мы получаем

$$\partial_t \int \psi_\alpha f_1 d\mathbf{v} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int \mathbf{v} \psi_\alpha f_1 d\mathbf{v} = \int \psi_\alpha (\partial_t f_1)_{\text{ст}} d\mathbf{v}. \quad (\text{VI.14})$$

Однако теперь правая часть не равна нулю: в общем случае для интеграла столкновений Энскога мы не располагаем чем-либо подобным соотношению (IV.124). Однако, предполагая пространственные градиенты малыми, можно использовать разложение

$$\int \psi_\alpha (\partial_t f_1)_{\text{ст}} d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^6 I_\alpha^{(j)} + O(\nabla^3), \quad (\text{VI.15})$$

где

$$I_\alpha^{(j)} = \int \psi_\alpha J^{(j)} d\mathbf{v} \quad (\text{VI.16})$$

и

$$J^{(1)} = a^2 Y^E \int [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d^2\mu, \quad (\text{VI.17a})$$

$$J^{(2)} = a^3 Y^E \int d\mathbf{v}_1 \int \left[\mathbf{e} \cdot \left(f'_1 \frac{\partial f'_{1,1}}{\partial \mathbf{r}} + f_1 \frac{\partial f_{1,1}}{\partial \mathbf{r}} \right) \right] d^2\mu, \quad (\text{VI.17б})$$

$$J^{(3)} = \frac{a^3}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int \left(\mathbf{e} \cdot \frac{\partial Y^E}{\partial \mathbf{r}} \right) [f'_1 f'_{1,1} + f_1 f_{1,1}] d^2\mu, \quad (\text{VI.17в})$$

$$J^{(4)} = \frac{a^4 Y^E}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int \mathbf{e} \mathbf{e} : \left[f'_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f'_{1,1} - f_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{1,1} \right] d^2\mu, \quad (\text{VI.17г})$$

$$J^{(5)} = \frac{a^4}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int \mathbf{e} \mathbf{e} : \left[\frac{\partial Y^E}{\partial \mathbf{r}} \left(f'_1 \frac{\partial f'_{1,1}}{\partial \mathbf{r}} + f_1 \frac{\partial f_{1,1}}{\partial \mathbf{r}} \right) \right] d^2\mu, \quad (\text{VI.17д})$$

$$J^{(6)} = \frac{a^4}{8} \int d\mathbf{v}_1 \int \left(\mathbf{e} \mathbf{e} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} Y^E \right) [f'_1 f'_{1,1} - f_1 f_{1,1}] d^2\mu. \quad (\text{VI.17е})$$

Согласно (IV.124),

$$I_{\alpha}^{(1)} = 0. \quad (\text{VI.18})$$

Интеграл $I_{\alpha}^{(2)}$ можно преобразовать, используя метод, применявшийся выше к интегралу (IV.91). В слагаемом, содержащем $f'_1 \partial f'_{1,1} / \partial \mathbf{r}$, возьмем в качестве новых переменных интегрирования $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{e}' = -\mathbf{e}$; при таком преобразовании $d^2\mu' d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = d^2\mu d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$. Следовательно,

$$I_{\alpha}^{(2)} = a^3 Y^E \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}')] \mathbf{e} \cdot \left(f_1 \frac{\partial f_{1,1}}{\partial \mathbf{r}} \right) d^2\mu. \quad (\text{VI.19})$$

Затем введем новую замену переменных $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}_1 \Rightarrow \mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}$ и вспомним, что $\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}') = \psi_{\alpha}(\mathbf{v}'_1) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}_1)$. Беря полусумму двух эквивалентных выражений, получаемых при этих процедурах, находим, что

$$I_{\alpha}^{(2)} = \frac{a^3 Y^E}{2} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}')] \mathbf{e} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_1 f_{1,1} \right) d^2\mu. \quad (\text{VI.20})$$

Аналогичным образом можно преобразовать остальные интегралы и получить

$$I_{\alpha}^{(3)} = \frac{a^3}{2} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}')] \left[\mathbf{e} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} Y^E \right] f_1 f_{1,1} d^2\mu, \quad (\text{VI.21})$$

$$I_{\alpha}^{(4)} = \frac{a^3 Y^E}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}')] \times \\ \times \left\{ \mathbf{e} \mathbf{e} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[f_1 f_{1,1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln \left(\frac{f_1}{f_{1,1}} \right) \right] \right\} d^2\mu, \quad (\text{VI.22})$$

$$I_{\alpha}^{(5)} = \frac{a^3}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_{\alpha}(\mathbf{v}) - \psi_{\alpha}(\mathbf{v}')] \times \\ \times \left(\mathbf{e} \cdot \frac{\partial Y^E}{\partial \mathbf{r}} \right) \left\{ \mathbf{e} \cdot \left[f_1 f_{1,1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln \left(\frac{f_1}{f_{1,1}} \right) \right] \right\} d^2\mu, \quad (\text{VI.23})$$

$$I_{\alpha}^{(6)} = 0. \quad (\text{VI.24})$$

Следовательно, законы сохранения (VI.14) принимают вид

$$\partial_t m \int \psi_{\alpha} f_1 d\mathbf{v} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_{\alpha} = 0, \quad (\text{VI.25})$$

где

$$\mathbf{j}_{\alpha} = \mathbf{j}_{\alpha}^K + \mathbf{j}_{\alpha}^V. \quad (\text{VI.26})$$

Здесь j_α^K — кинетические части потоков, которые имеют тот же вид, что и в случае разреженного газа:

$$j_\alpha^K = m \int d\mathbf{v} \mathbf{v} \psi_\alpha(\mathbf{v}) f_1, \quad (\text{VI.27a})$$

в то время как j_α^V — потенциальные части потоков, которые имеют вид

$$\begin{aligned} j_\alpha^V = & \frac{ma^3 Y^E [n(r; t)]}{2} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_\alpha(\mathbf{v}) - \psi_\alpha(\mathbf{v}')] e f_1 f_{1,1} d^2\mu + \\ & + \frac{ma^4 Y^E [n(r; t)]}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int [\psi_\alpha(\mathbf{v}) - \psi_\alpha(\mathbf{v}')] \mathbf{e} \mathbf{e} \times \\ & \times \left[f_1 f_{1,1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln \left(\frac{f_1}{f_{1,1}} \right) \right] d^2\mu + O(\nabla^2). \end{aligned} \quad (\text{VI.27б})$$

Для $\psi_\alpha = \{1, \mathbf{v}, v^2/2\}$ мы снова получаем общие уравнения сохранения (IV.127б), (IV.132) и (IV.136); отличием являются только явные выражения для тензора давлений и теплового потока:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}^K + \mathbf{P}^V, \\ j_Q &= j_Q^K + j_Q^V. \end{aligned} \quad (\text{VI.28})$$

Величины $\mathbf{P}^K$ и j_Q^K даются формулами [см. (IV.133) и (IV.137)]

$$\begin{aligned} P_{ij}^K &= m \int \xi_i \xi_j f_1 d\mathbf{v}, \\ j_{Q,i}^K &= m \int \frac{\xi^2}{2} \xi_i f_1 d\mathbf{v}, \end{aligned} \quad (\text{VI.29})$$

а потенциальные члены имеют вид

$$\begin{aligned} P_{ij}^V &= \frac{ma^3 Y^E [n(r; t)]}{2} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int (\xi'_i - \xi_i) e_j f_1 f_{1,1} d^2\mu + \\ & + \frac{ma^4 Y^E [n(r; t)]}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int (\xi'_i - \xi_i) e_j \mathbf{e} \left[f_1 f_{1,1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln \left(\frac{f_1}{f_{1,1}} \right) \right] d^2\mu, \\ j_{Q,i}^V &= \frac{ma^3 Y^E [n(r; t)]}{4} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int (\xi'^2 - \xi^2) e_i f_1 f_{1,1} d^2\mu + \\ & + \frac{ma^4 Y^E [n(r; t)]}{8} \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int (\xi'^2 - \xi^2) e_i \mathbf{e} \left[f_1 f_{1,1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln \left(\frac{f_1}{f_{1,1}} \right) \right] d^2\mu. \end{aligned} \quad (\text{VI.30})$$

$$(\text{VI.31})$$

Эти потенциальные члены, содержащие множителями $a\mathbf{e}$ или $a\mathbf{e}\mathbf{e}$, появляются вследствие эффектов нелокальности в интеграле столкновений Энскога.

Наконец покажем, как с помощью (VI.30) можно определить функцию $Y^E(n)$; в случае абсолютного равновесия мы имеем

$$P_{ij}^V = p^V \delta_{ij}, \quad (\text{VI.32a})$$

где потенциальная часть давления определяется формулой

$$p^V = \frac{n^2 m a^3}{6} Y^E(n) \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int (\mathbf{v}' - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{e} \varphi_1^{\text{равн}}(v) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2\mu. \quad (\text{VI.32б})$$

Используя соотношения (VI.8) и (VI.9), можно провести интегрирование по μ :

$$\int (\mathbf{v} - \mathbf{v}') \cdot \mathbf{e} d^2\mu \equiv a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^2 \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2\mathbf{e} = \frac{2\pi}{3} g^2. \quad (\text{VI.33})$$

Остающиеся гауссовы интегралы по $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$ легко вычисляются, и мы получаем

$$p^V = \frac{2\pi a^3}{3} k_B T n^2 Y^E(n). \quad (\text{VI.34})$$

Прибавляя кинетический член $p^K = nk_B T$ и используя обозначение (VI.11), находим

$$Y^E = \frac{1}{nb^E} \left(\frac{p}{nk_B T} - 1 \right). \quad (\text{VI.35})$$

Следовательно, если уравнение состояния системы твердых шаров известно, то тем самым можно считать заданной функцию Y^E . Кроме того, в гл. VI, разд. 3.1 показано, что важной характеристикой в равновесной статистической механике является *парная корреляционная функция* $g_2^{\text{равн}}(|\mathbf{r}|)$, которая, в частности, характеризует неоднородность распределения плотности частиц в точке $\mathbf{r}$, обусловленную присутствием молекулы в начале координат. Мы увидим, что в случае твердых шаров

$$p^V \equiv k_B T b^E n^2 g_2^{\text{равн}}(a_+), \quad (\text{VI.36})$$

где $g_2^{\text{равн}}(a_+)$ — значение равновесной парной корреляционной функции в точке соприкосновения двух шаров. Сопоставляя этот результат с (VI.34), находим

$$Y^E(n) \equiv g_2^{\text{равн}}(a_+). \quad (\text{VI.37})$$

Следовательно, частотный множитель Энскога связан с этой характеристикой, известной в равновесной статистической механике.

4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА

Чтобы конкретизировать вид уравнений сохранения, нужно найти решение f_1 уравнения Энскога; как и в случае уравнения Больцмана, можно воспользоваться методом Чепмена—Энскога. Однако, если мы интересуемся только коэффициентами переноса, можно поступить, как в гл. V, и получить их из линеаризованного

уравнения Энскога. Эти вычисления чрезвычайно просты. Используя разложение относительно равновесного распределения

$$f_1 = n\varphi_1^{\text{равн}} + \delta f_1, \quad (\text{VI.38})$$

$$n(\mathbf{r}; t) = n + \delta n(\mathbf{r}; t), \quad (\text{VI.39})$$

линеаризованный интеграл столкновений Энскога запишем в виде [см. (VI.7)]

$$\begin{aligned} C^E \delta f_1 = & nY^E(n) \int d\mathbf{v}_1 \int [\delta f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) + \\ & + \varphi_1^{\text{равн}}(v') \delta f_1(\mathbf{r} + a\mathbf{e}, \mathbf{v}'_1; t) - \delta f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) - \\ & - \varphi_1^{\text{равн}}(v) \delta f_1(\mathbf{r} - a\mathbf{e}, \mathbf{v}_1; t)] d^2\mu + n \frac{\partial Y^E}{\partial n} \int d\mathbf{v}_1 \int \left[\delta n\left(\mathbf{r} + \frac{a\mathbf{e}}{2}; t\right) - \right. \\ & \left. - \delta n\left(\mathbf{r} - \frac{a\mathbf{e}}{2}; t\right) \right] \varphi_1^{\text{равн}}(v) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2\mu. \end{aligned} \quad (\text{VI.40})$$

Здесь $\delta n(\mathbf{r}; t)$ определяется выражением

$$\delta n(\mathbf{r}; t) = \int \delta f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} \quad (\text{VI.41})$$

и $Y^E(n)$ — равновесное значение, определяемое в (VI.35).

Применим к соотношению (VI.40) преобразование Фурье (мы снова полагаем $\mathbf{q} = q\mathbf{l}_x$):

$$C_q^E f_q \equiv \int e^{-iqr_x} C^E \delta f_1 d\mathbf{r}. \quad (\text{VI.42})$$

Тогда линеаризованное уравнение Энскога принимает вид

$$\partial_t f_q + iqv_x f_q = C_q^E f_q, \quad (\text{VI.43})$$

где

$$\begin{aligned} C_q^E f_q = & nY^E(n) \int d\mathbf{v}_1 \int [f_q(v'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) + e^{iaqe_x} \varphi_1^{\text{равн}}(v') f_q(\mathbf{v}'_1; t) - \\ & - f_q(\mathbf{v}; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) - e^{-iaqe_x} \varphi_1^{\text{равн}}(v) f_q(\mathbf{v}_1; t)] d^2\mu + \\ & + n^2 \frac{\partial Y^E}{\partial n} \int d\mathbf{v}_1 \int (e^{iaqe_x/2} - e^{-iaqe_x/2}) d^2\mu \times \\ & \times \varphi_1^{\text{равн}}(v) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) \int f_q(\mathbf{v}'; t) d\mathbf{v}'. \end{aligned} \quad (\text{VI.44})$$

Существенным отличием от уравнения Больцмана является то, что оператор C_q^E зависит от q . Тем не менее мы рассматриваем гидродинамический предел, и, следовательно, нам нужно иметь лишь первые члены разложения (VI.44) по малым q , а именно

$$C_q^E = C_0^E - iqC^{E(1)} - q^2C^{E(2)} + O(q^3). \quad (\text{VI.45})$$

Здесь

$$C_0^E f_q \equiv nY^E(n) C f_q, \quad (\text{VI.46})$$

где C — линеаризованный оператор столкновений Больцмана (V.3),

$$\begin{aligned} C^{E(1)} f_q = & -nY^E(n) a \int d\mathbf{v}_1 \int e_x [f_q(\mathbf{v}_1'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v') + \\ & + f_q(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v)] d^2\mu - n^2 \frac{\partial Y^E(n)}{\partial n} a \int d\mathbf{v}_1 \int e_x \varphi_1^{\text{равн}}(v) \times \\ & \times \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2\mu \int f_q(\mathbf{v}'; t) d\mathbf{v}' \end{aligned} \quad (\text{VI.47})$$

и

$$\begin{aligned} C^{E(2)} f_q = & \frac{nY^E(n) a^2}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int e_x^2 [f_q(\mathbf{v}_1'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v') - \\ & - f_q(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v)] d^2\mu. \end{aligned} \quad (\text{VI.48})$$

Для уравнения Больцмана мы показали, что можно установить соответствие между пятью собственными значениями, стремящимися к нулю при $q \rightarrow 0$, и собственными модами макроскопического переноса; эти же соображения применимы к рассматриваемому случаю. В самом деле, исходным пунктом такого анализа является тот факт, что оператор Больцмана имеет пять нулевых собственных значений при $q = 0$; очевидно, что в рассматриваемом случае это свойство сохраняется вследствие (VI.46).

Таким образом, мы приходим к исследованию задачи

$$[C_0^E - iq(v_x + C^{E(1)}) - q^2 C^{E(2)}] | \phi_{\alpha}^{E, q} \rangle = \lambda_{\alpha}^{E, q} | \phi_{\alpha}^{E, q} \rangle \quad (\text{VI.49})$$

с пятью значениями $\lambda_{\alpha}^{E, q}$, которые стремятся к нулю при $q \rightarrow 0$. Сравнивая с (V.70), мы видим, что эти две задачи эквивалентны, за исключением замен вида

$$nC \Rightarrow C_0^E = nY^E(n) C, \quad (\text{VI.50})$$

$$v_x \Rightarrow v_x + C^{E(1)} \quad (\text{VI.51})$$

и того, что в уравнении Больцмана отсутствует член второго порядка:

$$0 \Rightarrow q^2 C^{E(2)}. \quad (\text{VI.52})$$

Так как значения $\lambda_{\alpha}^{E, q}$ нужно определить с точностью $O(q^2)$, последний член можно ввести непосредственно в *первом* приближении теории возмущений. Поэтому мы можем воспроизвести вычисления, сделанные в гл. V.

1. Разложим собственные числа и функции в степенные ряды по q :

$$\begin{aligned} \lambda_{\alpha}^{E, q} = & -iq\lambda_{\alpha}^{E(1)} - q^2\lambda_{\alpha}^{E(2)} + \dots, \\ \phi_{\alpha}^{E, q} = & \phi_{\alpha}^{E, 0} + \dots \end{aligned} \quad (\text{VI.53})$$

2. Чтобы снять вырождение, определяем пять невозмущенных собственных функций ϕ_α^0 [см. (V.13)], рассматривая точные уравнения первого порядка теории возмущений [см. (V.77)]

$$[C_0^E - iq(v_x + C^{E(1)})]|\phi_{\alpha'}^E\rangle = \bar{\lambda}_\alpha^E |\phi_{\alpha'}^E\rangle \quad (\text{VI.54})$$

в подпространстве, натянутом на эти функции ϕ_α^0 :

$$|\phi_{\alpha''}^E\rangle = \sum_{\alpha'=1}^5 c_{\alpha\alpha'} |\phi_{\alpha'}^0\rangle. \quad (\text{VI.55})$$

3. Рассматриваем второй порядок теории возмущений по q и определяем $\lambda_\alpha^{E(1)}$ и $\lambda_\alpha^{E(2)}$.

Мы приводим лишь результаты этих вычислений; некоторые отличия от случая уравнения Больцмана отмечаются в приложении Г.

Для вязких мод ($\alpha = 3, 4$) мы находим, что, как и в случае уравнения Больцмана, собственные функции нулевого приближения $\phi_{3,4}^{E,0}$ просто совпадают с $\phi_{3,4}^0$; следовательно, используя (VI.50) и (VI.52), мы получаем вместо (V.91) и (V.93)

$$\begin{aligned} \eta^E = \rho \lambda_{3,4}^{E(2)} = & -\rho \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \langle \phi_3^0 | (v_x + C^{E(1)}) \frac{1}{C_0^E - \varepsilon} (v_x + C^{E(1)}) | \phi_3^0 \rangle + \\ & + \rho \langle \phi_3^0 | C^{E(2)} | \phi_3^0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{VI.56})$$

Можно показать, что первое слагаемое пропорционально η^B [коэффициент пропорциональности зависит только от $Y^E(n)$] — коэффициенту вязкости твердых шагов для больцмановского случая. Для доказательства рассмотрим функцию $C^{E(1)}|\phi_3^0\rangle$; согласно (V.13) и (VI.47), имеем

$$C^{E(1)}\phi_3^0 = -\frac{nY^E(n)a}{V k_B T/m} \int d\mathbf{v}_1 \int e_x(v'_{1,y} + v_{1,y}) \phi_1^{\text{равн}}(v) \phi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2\mu. \quad (\text{VI.57})$$

В приложении Д показано, что

$$\int e_x(v'_{1,y} + v_{1,y}) d^2\mu = \frac{4\pi a^3}{3} \left(v_{1,y} g_x - \frac{g_y g_x}{5} \right). \quad (\text{VI.58})$$

Оставшийся гауссов интеграл легко вычисляется; в результате

$$C^{E(1)}\phi_3^0 = \frac{\frac{2}{5} n b^E Y^E(n) v_x v_y \phi_1^{\text{равн}}(v)}{V k_B T/m}, \quad (\text{VI.59})$$

так что

$$(v_x + C^{E(1)})|\phi_3^0\rangle = \left(1 + \frac{2}{5} n b^E Y^E(n)\right) v_x |\phi_3^0\rangle. \quad (\text{VI.60})$$

Точно так же можно записать сопряженное равенство.

Второе слагаемое в (VI.56) соответствует члену $C^E (2)$, учитываемому в первом приближении; следовательно,

$$\langle \phi_3^0 | C^{E(2)} | \phi_3^0 \rangle = \frac{nmY^E(n)a^2}{2k_B T} \int dv dv_1 v_y \int e_x^2(v'_{1,y} - v_{1,y}) \times \\ \times \phi_1^{\text{равн}}(v) \phi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2\mu. \quad (\text{VI.61})$$

С помощью формулы

$$\int e_x e_y (v'_{1,y} - v_{1,y}) d^2\mu = -\frac{\pi a^2}{12} \left(\frac{g^2 g_y}{g} + g g_y \right), \quad (\text{VI.62})$$

также доказываемой в приложении Д, гауссовы интегралы по v и v_1 легко вычисляются, если используются новые переменные интегрирования g и $V_G = (v_1 + v)/2$; в итоге

$$\langle \phi_3^0 | C^{E(2)} | \phi_3^0 \rangle = \frac{3\tilde{\omega}}{5nm}, \quad (\text{VI.63})$$

где $\tilde{\omega}$ имеет вид

$$\tilde{\omega} = \frac{n^2 (b^E)^2 Y^E(n) \sqrt{mk_B T}}{a^2 \pi^{3/2}}. \quad (\text{VI.64})$$

Комбинируя эти результаты, получаем

$$\eta^E = -\frac{1}{Y^E(n)} \left(1 + \frac{2}{5} nb^E Y^E(n) \right)^2 \times \\ \times \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \langle \phi_3^0 | v_x \frac{1}{nC - \varepsilon} v_x | \phi_3^0 \rangle + \frac{3\tilde{\omega}}{5} \quad (\text{VI.65})$$

или [см. (V.91)—(V.93)]

$$\eta^E = \frac{1}{Y^E(n)} \left(1 + \frac{2}{5} nb^E Y^E(n) \right)^2 \eta^B + \frac{3\tilde{\omega}}{5}. \quad (\text{VI.66})$$

Эта формула замечательна тем, что она позволяет использовать больцмановский результат для твердых шаров без каких-либо дополнительных вычислений.

Аналогичным образом можно получить, что

$$\kappa^E = \frac{1}{Y^E(n)} \left(1 + \frac{3}{5} nb^E Y^E(n) \right)^2 \kappa^B + C_v \tilde{\omega} \quad (\text{VI.67})$$

и

$$\zeta^E = \tilde{\omega}, \quad (\text{VI.68})$$

в то время как скорость звука c_S , следующая из данного метода, согласуется с термодинамическим значением (VI.58), если давление вычисляется из уравнения состояния для твердых шаров (VII.102). Отметим, что вследствие наличия члена $C^E (2)$ объемная вязкость не равна нулю.

5. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Представляет интерес построить зависимости относительных значений коэффициентов переноса η^E/η^B , κ^E/κ^B и ζ^E/η^B от безразмерного параметра

$$y^E = nb^E Y^E. \quad (\text{VI.69})$$

Из равенств (VI.66)—(VI.68) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\eta^E}{\eta^B} &= nb^E \left[\frac{1}{y^E} + \frac{4}{5} + \left(\frac{4}{25} + \frac{48}{25\pi} \right) y^E \right], \\ \frac{\kappa^E}{\kappa^B} &= nb^E \left[\frac{1}{y^E} + \frac{6}{5} + \left(\frac{9}{25} + \frac{32}{25\pi} \right) y^E \right], \\ \frac{\zeta^E}{\eta^B} &= \frac{16}{5\pi} nb^E y^E, \end{aligned} \quad (\text{VI.70})$$

где мы оценили отношение $\tilde{\omega}/\eta^B$ с помощью первого приближения (V.154) для η^B , согласно которому ¹⁾

$$\frac{\tilde{\omega}}{\eta^B} \approx \frac{\tilde{\omega}}{\eta_{(1)}^B} = \frac{16}{5\pi} nb^E y^E. \quad (\text{VI.71})$$

Замечательной особенностью этих выражений является то, что как коэффициент сдвиговой вязкости, так и коэффициент теплопроводности, отнесенные к безразмерной плотности nb^E как функции переменной y^E , имеют минимум (фиг. VI.3); их минимальные значения достигаются при

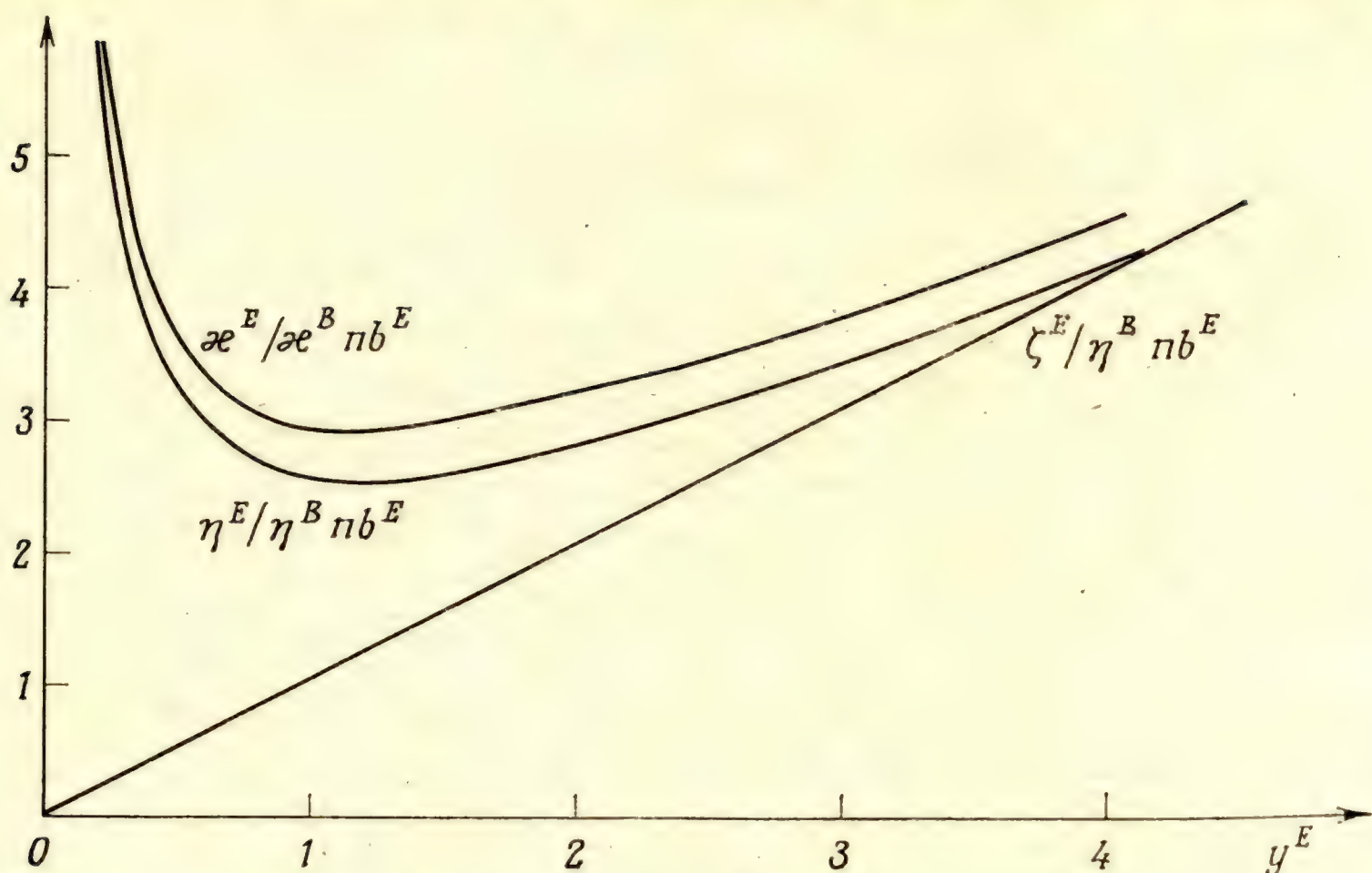
$$\begin{aligned} \left(\frac{\eta^E}{\eta^B nb^E} \right)_{\min} &= 2,56 \dots \quad y_{\min}^E = 1,14 \dots \\ \left(\frac{\kappa^E}{\kappa^B nb^E} \right)_{\min} &= 2,95 \dots \quad y_{\min}^E = 1,14 \dots \end{aligned} \quad (\text{VI.72})$$

Чтобы при заданной плотности n вычислить коэффициенты переноса, полученные в теории Энскога, мы должны только определить значение параметра y^E из уравнения состояния для твердых шаров. Однако модель твердых шаров является довольно грубой схематизацией межмолекулярных взаимодействий, и, сле-

¹⁾ В литературе часто используется второе приближение для η^B , и тогда вместо (VI.71) получается

$$(\tilde{\omega}/\eta^B) \approx (\tilde{\omega}/\eta_{(2)}^B) \approx 1,002 nb^E y^E$$

и соответствующим образом видоизменяются соотношения (VI.70). Ввиду приближенного характера теории Энскога эти небольшие числовые поправки оказываются несущественными.



Фиг. VI.3. Зависимость коэффициентов переноса, вычисленных в приближении Энскога, от y^E .

довательно, данную теорию нельзя проверить при помощи непосредственного сравнения ее выводов с экспериментальными данными. Чтобы применить свою теорию к реальным системам, Энског предложил следующее:

1) заменить множитель $y^E = (p/nk_B T) - 1$ на

$$y^E = \left[\frac{1}{nk_B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right]; \quad (\text{VI.73})$$

2) выбрать величину параметра b^E такой, чтобы (наблюдаемое) минимальное значение $\eta/(\eta^B n b^E)$ совпадало со значением, следующим из теории Энскога.

Второе допущение является совершенно произвольным, тогда как первое можно обосновать приближенно с помощью уравнения состояния Ван-дер-Ваальса ¹⁾

$$p + a_V n^2 = nk_B T (1 + nb^E y^E). \quad (\text{VI.74})$$

Если в этом уравнении параметры a_V и b^E не зависят от температуры, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho = k_B n (1 + nb^E y^E), \quad (\text{VI.75})$$

откуда следует, что y^E определяется равенством (VI.73). Тем не менее такое обоснование не слишком убедительно, и лучшим подтверждением допущений Энскога являются довольно хорошие

¹⁾ См. Ландау и Лифшиц [53].

результаты, получаемые с их помощью, несмотря на то что содержащиеся в теории приближения являются весьма грубыми¹⁾.

В настоящее время более прямой способ проверки теории Энскога заключается в численных экспериментах на ЭВМ, в которых моделируются системы твердых шаров. Однако мы отложим обсуждение этих данных и будем рассматривать их в ч. Г. Мы еще вернемся к вопросу о микроскопическом обосновании теории Энскога в гл. XII.

В заключение этой главы укажем, как данную теорию можно распространить на случай самодиффузии. Вместо уравнения Лоренца—Больцмана (V.169) мы теперь записываем следующее уравнение для функции распределения $f_{s,1}$ меченых частиц:

$$\begin{aligned} \partial_t f_{s,1} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_{s,1}}{\partial \mathbf{r}} = a^2 n Y^E(n) \int d\mathbf{v}_1 \int \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) \times \\ \times [f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) - f_{s,1}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1)] d^2\mathbf{e} \equiv C_{s,1}^E f_{s,1}, \end{aligned} \quad (\text{VI.76})$$

где частотный множитель $Y^E(n)$ является постоянной, которая выносится за знак интеграла. В самом деле, эффекты уменьшения свободного объема и экранирования, вследствие которых приходилось модифицировать частоту столкновений, обуславливаются присутствием молекул «растворителя», а мы предполагаем, что они находятся в равновесном состоянии и имеют заданную плотность n . Из уравнения (VI.76) сразу следует, что коэффициент самодиффузии определяется формулой (V.182) с очевидным дополнительным множителем $[Y^E(n)]^{-1}$:

$$D_{(1)}^E = \frac{3}{8na^2 Y^E(n)} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (\text{VI.77})$$

¹⁾ См. обзорную работу Хенли, Маккарти и Коэна [43].

В

ОБОБЩЕННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

VII

Функции распределения в статистической механике

1. АНСАМБЛИ, N -ЧАСТИЧНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И УРАВНЕНИЕ ЛИУВИЛЛЯ

В первых двух частях книги мы имели дело с довольно простыми физическими ситуациями, а именно с броуновским движением и разреженными газами. Это позволило нам весьма просто и на интуитивном уровне вводить такие статистические понятия, как одночастичная функция распределения. Однако, чтобы приступить к решению более сложных задач, нам необходим более мощный аппарат, который позволил бы осуществить систематическое изучение статистического поведения многочастичных систем. Такой аппарат вводится в настоящей главе.

Рассмотрим N частиц, заключенных в ящик объемом Ω . Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H_N = H_N^0 + \lambda V_N, \quad (\text{VII.1})$$

$$H_N^0 = \sum_{a=1}^N \frac{mv_a^2}{2}, \quad (\text{VII.2})$$

$$V_N = \sum_{b>a=1}^N V(r_{ab}), \quad (\text{VII.3})$$

где через $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \equiv (\mathbf{r}, \mathbf{v})$ обозначены координаты и скорости частиц, H_N^0 — полная кинетическая энергия

системы, а V_N представляет собой полную потенциальную энергию системы, которая является суммой энергий возможных парных взаимодействий $V(r_{ab})$, где $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$. Безразмерный параметр λ , часто используемый при применении теории возмущений, может быть положен равным единице всякий раз, когда это удобно.

Отметим, что мы записали гамильтониан в терминах координат $\mathbf{r}_a$ и скоростей $\mathbf{v}_a$, тогда как каноническими переменными являются координаты $\mathbf{r}_a$ и импульсы $\mathbf{p}_a$ ¹⁾. Однако простое соотношение

$$\mathbf{p}_a = m\mathbf{v}_a \quad (\text{VII.4})$$

делает это различие совершенно несущественным, а в статистической механике обычно имеют дело со скоростями. Строго говоря, к гамильтониану (VII.1) мы должны были бы добавить член с внешней потенциальной энергией, чтобы ввести бесконечное взаимодействие со стенками ящика. Однако мы не будем явно принимать во внимание этот поверхностный эффект, отметив, что когда система становится большой, он не дает вклада во временную эволюцию макроскопических наблюдаемых внутри системы.

Если мы имеем дело с $6N$ -мерным пространством (Γ -фазовое пространство), то координаты системы представляются в виде точек

$$(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)) \equiv (\mathbf{r}_t, \mathbf{v}_t), \quad (\text{VII.5})$$

движущихся в соответствии с уравнениями Гамильтона

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_a}{dt} &= \frac{1}{m} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{v}_a}, \\ \frac{d\mathbf{v}_a}{dt} &= - \frac{1}{m} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_a} \end{aligned} \quad (\text{VII.6})$$

при заданных начальных условиях $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$.

В гл. 1 мы отметили, что, даже если оставить в стороне (огромные) технические трудности, точное решение системы (VII.6) при заданных начальных условиях $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$ не продвинет нас далеко. Существенные физические вопросы связаны не с деталями движения молекул, а скорее с эволюцией во времени макроскопических наблюдаемых, которые являются статистическими средними по большому числу частиц. Существенно также и то, что определение начальных условий $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$ лежит за гранью возможностей экспериментатора, который измеряет только некоторые макроскопические наблюдаемые в момент времени $t = 0$.

Формализм статистической механики определенно направлен к тому, чтобы обойти эти трудности, позволяя непосредственно

¹⁾ См., например, книгу Голдстейна [37].

вычислять макроскопические наблюдаемые. Этот подход базируется на идее ансамблей. Заметим прежде всего, что большое число M микроскопических начальных условий, которые мы обозначим через $(\mathbf{r}_0^{(m)}, \mathbf{v}_0^{(m)})$ ($1 \leq m \leq M$), приводит к одинаковым макроскопическим наблюдаемым. Например, перенумеровка координат любого числа частиц не приводит к изменению тех наблюдаемых, которые симметричны относительно сделанных перестановок.

Набор из M систем называется ансамблем. Если M достаточно велико, то точки $(\mathbf{r}_0^{(m)}, \mathbf{v}_0^{(m)})$ могут быть описаны с помощью функции плотности $\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0)$, которая предполагается достаточно гладкой для всех своих переменных $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ ¹⁾, т. е. $\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ представляет собой число систем в ансамбле с координатами, лежащими в окрестности $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ точек $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ в момент времени $t = 0$. (Здесь $d\mathbf{r} d\mathbf{v} \equiv dr_1 \dots dr_N dv_1 \dots dv_N$.)

Аналогично мы можем определить функцию плотности $\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ в каждый момент времени t таким образом, что $\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ также будет являться числом систем в ансамбле с координатами, лежащими в окрестности $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ точек $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ в момент времени t . Однако с этого момента каждый член ансамбля эволюционирует в соответствии с уравнениями движения (VII.6), т. е. плотность ансамбля в момент $t \neq 0$ не может быть взята произвольно. Коль скоро начальная плотность $\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0)$ была построена, законы динамики полностью определяют ее в любой другой момент времени.

Поскольку мы игнорируем детальную конфигурацию системы в момент $t \neq 0$, каждый член ансамбля дает априори одинаково хорошее представление рассматриваемой системы. Тогда основной постулат статистической механики можно сформулировать следующим образом.

Для реальной физической системы существует вероятность

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \frac{\bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}}{\int \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}} \equiv \frac{1}{M} \int \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{VII.7})$$

иметь координаты $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в момент t . Очевидно, что ρ_N есть плотность вероятности, нормированная на единицу:

$$\int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = 1. \quad (\text{VII.8})$$

¹⁾ При конструировании такой функции необходима (как в больцмановском определении одночастичной функции распределения, гл. IV, разд. 1) некоторая процедура сглаживания, рассматривающая среднее число систем ансамбля, лежащих в «физическом» элементе объема $\Delta\mathbf{r} \Delta\mathbf{v}$ (с одной стороны, достаточно малом с макроскопической точки зрения, с другой, достаточно большом, чтобы вместить большое число систем ансамбля), за «физически» малый промежуток времени.

Это и есть так называемая N -частичная функция распределения.

Чтобы получить эволюцию во времени величины ρ_N , рассмотрим некоторый объем ω в Γ -пространстве с поверхностью S . В момент времени t имеем

$$N(\omega; t) = \int_{\omega} \int \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{VII.9})$$

где $N(\omega; t)$ — число систем в данном объеме. К моменту времени $t + \Delta t$ часть систем покинет объем ω , а другая часть войдет в него:

$$\Delta N(\omega, t; \Delta t) = N(\omega; t + \Delta t) - N(\omega; t) = \text{число систем,} \\ \text{вошедших через поверхность } S \text{ за } \Delta t \quad (\text{VII.10})$$

(вышедшие из объема системы определяются как вошедшие со знаком минус). Число ΔN легко вычислить, вводя $6N$ -мерный вектор $\mathbf{w}_{\Gamma} = (d\mathbf{r}_1/dt, \dots, d\mathbf{r}_N/dt, d\mathbf{v}_1/dt, \dots, d\mathbf{v}_N/dt)$ и используя известное выражение для потока $\mathbf{J}_{\Gamma} \cdot d\mathbf{S} \Delta t$, проходящего за интервал Δt через элемент поверхности, характеризуемый вектором $d\mathbf{S}$, направленным наружу:

$$\mathbf{J}_{\Gamma} \cdot d\mathbf{S} \Delta t = \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \mathbf{w}_{\Gamma} \cdot d\mathbf{S} \Delta t. \quad (\text{VII.11})$$

Тогда имеем

$$\frac{\Delta N(\omega, t; \Delta t)}{\Delta t} = - \int_S \mathbf{w}_{\Gamma} \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \cdot d\mathbf{S} = \\ = \int_{\omega} \int \nabla_{\Gamma} \cdot (\mathbf{w}_{\Gamma} \bar{\rho}_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.12})$$

При записи второго равенства использовалась теорема Грина о преобразовании поверхностного интеграла по S в объемный по ω и введен $6N$ -мерный оператор дивергенции $\nabla_{\Gamma} = (\partial/\partial \mathbf{r}_1, \dots, \partial/\partial \mathbf{r}_N, \partial/\partial \mathbf{v}_1, \dots, \partial/\partial \mathbf{v}_N)$.

Используя уравнения движения (VII.6) и тождество

$$\nabla_{\Gamma} \cdot \mathbf{w}_{\Gamma} = \frac{1}{m} \sum_{a=1}^N \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} \cdot \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_a} \right) = 0, \quad (\text{VII.13})$$

получим

$$\frac{\Delta N(\omega, t; \Delta t)}{\Delta t} = - \int_{\omega} \int \frac{1}{m} \sum_{a=1}^N \left(\frac{\partial \bar{\rho}_N}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \frac{\partial \bar{\rho}_N}{\partial \mathbf{v}_a} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.14})$$

И наконец, устремляя к нулю Δt и ω , получим из (VII.7), (VII.9), (VII.14) *уравнение Лиувилля* для N -частичной функции распределения

$$\partial_t \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \{H_N, \rho_N\}. \quad (\text{VII.15})$$

Здесь мы ввели *скобки Пуассона*, определяемые следующим образом:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \frac{1}{m} \sum_{a=1}^N \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \frac{\partial \hat{B}}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{v}_a} \cdot \frac{\partial \hat{B}}{\partial \mathbf{r}_a} \right) \quad (\text{VII.16})$$

для любых двух функций $\hat{A}$ и $\hat{B}$, зависящих от координат в Γ -пространстве. Например,

$$\hat{A} = \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \equiv \hat{A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N). \quad (\text{VII.17})$$

Как только введено понятие функции распределения ρ_N , вполне естественно допустить, что результат измерения макроскопической наблюдаемой в момент времени t равен среднему значению [см. (I.48)]:

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \int \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.18})$$

Например, среднее значение энергии равно

$$\langle H_N \rangle_t = \int H_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{VII.19})$$

где H_N — гамильтониан, задаваемый выражением (VII.1).

Однако физическая интерпретация (VII.18) значительно отличается от общепринятого смысла среднего значения в теории вероятностей.

1. Во-первых заметим, что определение (VII.18) тавтологично при $t = 0$, поскольку ансамбль был построен так, что любой из его членов имел значение $\langle \hat{A} \rangle_0$ для наблюдаемой $\hat{A}$.
2. Во-вторых, для $t > 0$ частотная интерпретация теории вероятностей (гл. I, разд. 2.2) указывает на то, что справедливость (VII.18) может быть подтверждена экспериментально лишь в случае многократного повторения одного и того же эксперимента. Тем не менее для *большинства* наблюдаемых (но не для всех — см. ниже) предсказания статистической механики используются для единичного наблюдения. Принятие этого факта как дополнительного постулата статистической механики является простейшим выходом из положения, освобождающим от серьезных проблем. Более удовлетворительным подходом является показ пренебрежимо малой величины относительных флуктуаций $\hat{A}$ в пределе большой системы, что

явилось бы доказательством справедливости этого свойства для физических систем

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle \hat{A}^2 \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle_t^2}{\langle \hat{A} \rangle_t^2} \right)^{1/2} = 0. \quad (\text{VII.20})$$

Если (VII.20) справедливо, каждый результат эксперимента будет приводить к предсказываемому среднему значению $\langle \hat{A} \rangle_t$, за исключением «патологических» случаев с нулевой вероятностью.

Хотя мы не можем доказать (VII.20) в общем случае, можно привести серьезный аргумент в пользу его справедливости, заметив, что большинство физически наблюдаемых являются аддитивными величинами. Более точно, допустим, что величина $\hat{A}$ для полной системы может быть представлена как сумма

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} a_j \quad (\text{VII.21})$$

величин a_j в отдельных макроскопических ячейках j , на которые мы мысленно разделили систему. Если различные ячейки могут быть рассмотрены приближенно как независимые, то $\langle \hat{A} \rangle_t$ будет пропорционально $\mathcal{N}$. При этих допущениях получим для среднеквадратичных флуктуаций

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle_t^2 = \sum_{j,k=1}^{\mathcal{N}} \langle a_j a_k \rangle_t = \sum_{j,k=1}^{\mathcal{N}} \langle a_j \rangle_t \langle a_k \rangle_t = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} (\langle a_j^2 \rangle_t - \langle a_j \rangle_t^2) \sim \mathcal{N}. \quad (\text{VII.22})$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\langle \hat{A}^2 \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle_t^2}{\langle \hat{A} \rangle_t^2} \right)^{1/2} \sim \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}}. \quad (\text{VII.23})$$

Последнее отношение стремится к нулю, когда объем (а значит и число ячеек) стремится к бесконечности.

Уравнение (VII.20) показывает, что в пределе $N \rightarrow \infty$ почти все элементы нашего ансамбля дают одну и ту же величину $\langle \hat{A} \rangle_t$. Это значение определяется макроскопическими наблюдаемыми при $t = 0$, а не деталями микроскопических характеристик каждого из элементов ансамбля. Тем не менее вероятностный аспект теории неизбежно должен присутствовать, поскольку существуют контрпримеры, когда это свойство нарушается.

Рассмотрим газ из твердых шаров, заключенный в куб с абсолютно упругими стенками, перпендикулярными декартовым осям $\mathbf{1}_x$, $\mathbf{1}_y$, $\mathbf{1}_z$ соответственно. Хотя мы не имеем строгого доказательства этого результата, наш анализ уравнения Больцмана позволяет с большой уверенностью предпо-

жить, что в пределе больших времен средняя кинетическая энергия на частицу вдоль оси y дается выражением

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{b=1}^N \frac{\langle mv_{b,y}^2 \rangle_t}{2} = k_B T. \quad (\text{VII.24})$$

Допустим теперь, что мы выбрали начальные условия, при которых все шары расположены *строго* параллельно оси x , а расстояние между ними больше диаметра твердых шаров. Кроме того, начальные скорости шаров выбраны также строго параллельно этой оси. Легко видеть, что в силу симметрии $v_{b,y}(t)$ равно нулю в каждый момент времени (для всех b). Отсюда

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{b=1}^N \frac{mv_{b,y}^2(t)}{2} = 0, \quad (\text{VII.25})$$

т. е. условие (VII.24) не выполняется.

Однако в конечном счете такой специальный выбор начальных условий не столь важен, потому что *незначительное* их изменение быстро приводит к тому, что молекулы начинают двигаться по всем направлениям, т. е. правая часть (VII.25) становится в соответствии с (VII.24) равной $k_B T$.

3. Существуют решенные, хорошо известные задачи статистической механики, для которых (VII.20) несправедливо. Типичным примером является броуновское движение, рассмотренное во второй главе. Здесь снова, чтобы рассмотреть определенную координату $\mathbf{r}_1(t)$ $\mathcal{B}$ -частицы в данном эксперименте, мы должны знать координаты и скорости молекул жидкости в момент времени $t = 0$, что невозможно (так как $N \approx 10^{23}$)¹⁾. Статистическое описание ставит перед собой более скромную цель — предсказать лишь средние значения величин, таких как $\langle (\mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0))^2 \rangle$. Следовательно, эти предсказания не дают возможности описать любое беспорядочное движение, наблюдаемое в данном эксперименте. Они относятся лишь к сглаженному статистическому поведению, которое проявляется в большом числе независимых экспериментов.

Заметим между прочим, что для равновесных явлений теория ансамблей часто обосновывается с помощью *эргодической гипотезы* (см. также гл. III, разд. 2.2), согласно которой результат данного эксперимента является средним по большому (в микроскопическом масштабе) времени, так как измерения не мгновенны. Тогда время измерения можно считать бесконечным, а отсюда следует, что временные средние становятся равны средним по соответствующему ансамблю в фазовом пространстве²⁾. Однако мы интересуемся здесь кинетикой достижения равновесия, и такой метод с его средними по бесконечному интервалу времени невозможно использовать.

¹⁾ Это еще можно сделать точно в численном эксперименте при $N \leq 1000$ (см. гл. XII разд. 3).

²⁾ См. работы Хинчина [52] и Фаркуара [27].

Подведем итоги. Теория ансамблей позволяет естественно ввести статистические идеи в динамику многочастичных систем. Кроме того, такое статистическое описание не нарушается детерминистическим характером законов динамики, так как, коль скоро соответствующий ансамбль был выбран в момент времени $t = 0$ (а классическая механика не накладывает каких-либо ограничений на начальные условия), эволюция во времени такого ансамбля определяется уравнением Лиувилля, которое эквивалентно уравнениям Гамильтона. Легче всего это увидеть, доказав, что решение уравнения Лиувилля (VII.15) имеет вид

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \rho_N(\mathbf{r}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}); 0), \quad (\text{VII.26})$$

где через $\mathbf{r}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и $\mathbf{v}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ обозначены решения уравнений движения (VII.6) в момент времени $-t$ с начальными условиями $\mathbf{r}_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \equiv \mathbf{r}$, $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \equiv \mathbf{v}$.

Чтобы получить (VII.26), рассмотрим полную производную от ρ_N

$$D_t \rho_N = \lim_{\tau \rightarrow 0} \left[\frac{\rho_N(\mathbf{r}_{t+\tau}(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_{t+\tau}(\mathbf{r}, \mathbf{v}); t + \tau) - \rho_N(\mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}); t)}{\tau} \right]. \quad (\text{VII.27})$$

Она представляет собой изменение плотности для наблюдаемых, движущихся в Γ -пространстве вдоль траектории $(\mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}))$, которая проходит через заданную точку $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в момент $t = 0$. Из (VII.6), (VII.15) получим

$$D_t \rho_N = \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{r}_t} \cdot \frac{d\mathbf{r}_t}{dt} + \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{v}_t} \cdot \frac{d\mathbf{v}_t}{dt} = \frac{\partial \rho_N}{\partial t} - \{H_N, \rho_N\}_{\mathbf{r}_t, \mathbf{v}_t} = 0; \quad (\text{VII.28})$$

$\{\dots, \dots\}_{\mathbf{r}_t, \mathbf{v}_t}$ — скобки Пуассона, вычисленные в точке $\mathbf{r}_t, \mathbf{v}_t$. Из уравнения Лиувилля следует, что плотность постоянна для наблюдаемых, движущихся с потоком в Γ -пространстве. Интегрируя (VII.28) от 0 до $-t$, получим $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = \rho_N(\mathbf{r}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v}); -t)$, а в силу однородности времени этот результат эквивалентен (VII.26).

И наконец в последующих главах мы часто будем записывать формальное решение уравнений Лиувилля следующим образом:

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \exp[\{H_N, \dots\} t] \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0), \quad (\text{VII.29})$$

где экспонента от скобок Пуассона определяется своим разложением в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \exp[\{H_N, \dots\} t] \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} [\{H_N, \dots\}]^n \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \underbrace{\{H_N, \dots, \{H_N, \{H_N, \rho_N\}\} \dots\}}_{n \text{ скобок Пуассона}}. \end{aligned} \quad (\text{VII.30})$$

Уравнение (VII.30) можно получить, заметив, что его производная по времени является уравнением Лиувилля и что оно обращается в тождество при $t = 0$. Единственность $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ гарантирует эквивалентность решений уравнения Лиувилля, задаваемого выражениями (VII.28) и (VII.30).

Мы будем сталкиваться также с выражениями типа ¹⁾

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \exp[-\{H_N, \dots\} t] \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \quad (\text{VII.31a})$$

где $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ — произвольная функция от переменных в Γ -пространстве.

Эквивалентность (VII.28) и (VII.30), которая, разумеется, не связана с тем, что ρ_N есть N -частичная функция распределения, указывает на то, что

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \hat{A}(\mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v})). \quad (\text{VII.31b})$$

Например, полагая $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ равной самим $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$, найдем

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= \exp[-\{H_N, \dots\} t] \mathbf{r}, \\ \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= \exp[-\{H_N, \dots\} t] \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{VII.32})$$

Правые части этих уравнений — это интересующие нас представления решений уравнений движения, так как скобки Пуассона определены через переменные $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ [см. (VII.16)]. Поэтому в правой части появляются только начальные условия.

2. КАНОНИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ) И ЕГО СВЯЗЬ С ТЕРМОДИНАМИКОЙ

Хотя данная книга посвящена явлениям, зависящим от времени, мы сталкиваемся со многими проблемами, в которых термодинамическое равновесие играет важную роль. В идеале мы хотели бы получить такое равновесное состояние, которое совпадало бы с решением уравнения Лиувилля в пределе больших времен при произвольных начальных условиях $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0)$. Это явилось бы теоретической базой для объяснения наблюдений, показывающих, что любая макроскопическая система достигает состояния равновесия, если ждать достаточно долго. Действительно, подобная

¹⁾ Если не считать различия в записи аргументов, мы используем те же самые обозначения для не зависящей от времени функции $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и зависящей от времени функции $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ [таким образом, $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) \equiv \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$].

точка зрения может быть развита с определенным успехом ¹⁾. Однако в том случае, когда нас больше интересуют приложения кинетической теории, чем обоснования статистической механики, такой подход заведет нас далеко в сторону. Тем не менее для нашей цели равновесная теория оказывается очень важной, и имеет смысл кратко напомнить, каким образом равновесная теория возникает из очень простых предположений, а также, как она связана с термодинамикой ²⁾.

Прежде всего отметим, что по определению равновесная функция распределения $\rho_N^{\text{равн}}$ не зависит от времени. Тогда из (VII.15) получим

$$\{H^N, \rho_N^{\text{равн}}\} = 0. \quad (\text{VII.33})$$

Это условие означает, что равновесное распределение является функцией $(6N-1)$ независимых интегралов движения $\hat{\alpha}_i$ ($i = 1 \dots 6N-1$), удовлетворяющих уравнениям ³⁾

$$\{H_N, \hat{\alpha}^{(i)}\} = 0. \quad (\text{VII.34})$$

Таким образом, имеем

$$\rho_N^{\text{равн}} = \rho_N^{\text{равн}}(\{\hat{\alpha}^i\}). \quad (\text{VII.35})$$

Однако среди этих интегралов движения $\hat{\alpha}^i$ энергия H_N играет особую роль. Следует полагать, что при наличии межмолекулярного взаимодействия H_N — единственный инвариант, который является гладкой функцией от $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ в Γ -пространстве ⁴⁾. Проиллюстрируем это простым примером. В идеальном газе скорость $\mathbf{v}_a$ каждой молекулы является интегралом движения. Точка, представляющая систему в Γ -пространстве, движется по прямой $(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v})$. Однако как только мы введем некоторое слабое взаимодействие между молекулами, будут иметь место столкновения, и индивидуальные траектории частиц не будут далее сохраняться. За исключением энергии, мы не можем получить выражения новых инвариантов. Однако беспорядочное движение сталкивающихся молекул наводит на мысль о том, что эти *новые инварианты являются настолько сложными функциями $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$, что не налагают никаких физических ограничений на систему*. Система может находиться в произвольной точке Γ -пространства с тем лишь ограничением, что ее энергия должна быть равна E . С другой стороны,

¹⁾ См., например, работы Пригожина [71] и Резибуа [72].

²⁾ Более детальное изложение равновесной статистической механики см. в работах Ландау и Лифшица [53], Балеску [5] и Беккера [7].

³⁾ См., например, Голдстейн [37], Хинчин [52]. Кроме того, отметим, что в этих элементарных рассуждениях мы не делаем различия между так называемыми глобальными и локальными инвариантами (см. Фракуар [27]).

⁴⁾ Мы опустили здесь тривиальные инварианты — полный импульс и полный момент системы, которые положим равными нулю.

энергия плавно изменяется от H_N^0 до $H_N^0 + \lambda V_N$ и определяет «хорошую» поверхность в Γ -пространстве. Эти рассуждения наводят на мысль о том, что независимо от физических целей равновесное распределение должно задаваться только как функция H_N :

$$\rho_N^{\text{равн}} = \rho_N^{\text{равн}}(H_N). \quad (\text{VII.36})$$

Чтобы определить функцию (VII.36), введем *постулат Гиббса*. Рассмотрим две большие слабо взаимодействующие подсистемы 1 и 2 с гамильтонианами H_{N_1} и H_{N_2} , допуская, что они находятся в равновесии. Постулируем, что при разделении этих подсистем они останутся в равновесии. Обозначенная через V_{N_1, N_2} энергия взаимодействия между подсистемами при контакте такова, что

$$H_{N_1} + H_{N_2} \gg V_{N_1, N_2}. \quad (\text{VII.37})$$

Следовательно, запишем

$$\begin{aligned} \rho_{N_1+N_2}^{\text{равн}}(H_{N_1} + H_{N_2} + V_{N_1, N_2}) &\approx \rho_{N_1+N_2}^{\text{равн}}(H_{N_1} + H_{N_2}) = \\ &= \rho_{N_1}^{\text{равн}}(H_{N_1}) \rho_{N_2}^{\text{равн}}(H_{N_2}). \end{aligned} \quad (\text{VII.38})$$

Взяв производную от этого выражения по H_{N_1} , получим

$$\frac{\partial \rho_{N_1+N_2}^{\text{равн}}}{\partial H_{N_1}} = \frac{\partial \rho_{N_1}^{\text{равн}}}{\partial H_{N_1}} \rho_{N_2}^{\text{равн}} \quad (\text{VII.39})$$

и

$$\frac{\partial \rho_{N_1+N_2}^{\text{равн}}}{\partial H_{N_1}} \equiv \frac{\partial \rho_{N_1+N_2}^{\text{равн}}}{\partial H_{N_2}} = \rho_{N_1}^{\text{равн}} \frac{\partial \rho_{N_2}^{\text{равн}}}{\partial H_{N_2}}. \quad (\text{VII.40})$$

Таким образом, имеем уравнение

$$\frac{\partial \rho_{N_1}^{\text{равн}} / \partial H_{N_1}}{\rho_{N_1}^{\text{равн}}} = \frac{\partial \rho_{N_2}^{\text{равн}} / \partial H_{N_2}}{\rho_{N_2}^{\text{равн}}} = -\beta, \quad (\text{VII.41})$$

которое определяет постоянный параметр β , не зависящий от H_N . Интегрируя (VII.41), имеем

$$\rho_N^{\text{равн}}(H_N) = \frac{\exp(-\beta H_N)}{Z'_N}. \quad (\text{VII.42})$$

Здесь постоянная Z'_N определяется из условий нормировки (VII.8), которое примет вид

$$Z'_N = \int \exp(-\beta H_N) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.43})$$

Функция распределения (VII.42), известная как *каноническое распределение*, является основным инструментом статистической механики. Эта функция позволяет вычислять значение любой макроскопической величины в равновесной системе с помощью выражения (VII.18), принимающего в этом случае вид

$$\langle \hat{A} \rangle^{\text{равн}} = \int \hat{A} \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.44})$$

Уравнение (VII.42) включает параметр β , который необходимо физически интерпретировать. Для этого установим связь между равновесной статистической механикой и термодинамикой. Возьмем вариацию от Z'_N при бесконечно малом изменении β и Ω

$$\delta \ln Z'_N = -\delta\beta \langle H_N \rangle^{\text{равн}} + \delta\Omega \frac{\partial \ln Z'_N}{\partial \Omega}. \quad (\text{VII.45})$$

Среднее значение $\langle H_N \rangle$, представленное в первом члене правой части (VII.45), является не чем иным, как энергией системы, которая известна в термодинамике как *внутренняя энергия* E . Второй член более труден для анализа, но, как показано ниже, он может быть переписан в виде $\beta\delta\Omega \langle \hat{J}_{xx} \rangle^{\text{равн}}/\Omega$, в котором функция $\hat{J}_{xx}/\Omega$ может интерпретироваться как микроскопическое определение *давления*:

$$\beta^{-1} \frac{\partial \ln Z'_N}{\partial \Omega} = \frac{1}{\Omega} \langle \hat{J}_{xx} \rangle^{\text{равн}} = p. \quad (\text{VII.46})$$

Для простоты допустим, что система заключена в куб со сторонами $\Omega^{1/3}$, и используем прямоугольную систему координат $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ с осями, направленными вдоль ребер куба. Имеем

$$\beta^{-1} \frac{\partial \ln Z'_N}{\partial \Omega} = (\beta Z'_N)^{-1} \left[\frac{\partial}{\partial \Omega} \int_0^{\Omega^{1/3}} dx_1 \cdot \int_0^{\Omega^{1/3}} dy_1 \cdots \int_0^{\Omega^{1/3}} \exp(-\beta \lambda V_N) dz_N \right] Z_N^0, \quad (\text{VII.47})$$

где мы использовали обозначение (сокращение)

$$Z_N^0 = \int \exp(-\beta H_N^0) d\mathbf{v}_1 \cdots d\mathbf{v}_N. \quad (\text{VII.48})$$

Вводя новые переменные

$$x'_1 = \frac{x}{\Omega^{1/3}}, \dots, z'_N = \frac{z_N}{\Omega^{1/3}}, \quad (\text{VII.49})$$

получим

$$\begin{aligned} \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z'_N}{\partial \Omega} &= Z_N^0 (\beta Z'_N)^{-1} \frac{\partial}{\partial \Omega} \left\{ \Omega^N \int_0^1 dx'_1 \cdots \right. \\ &\quad \left. \cdots \int_0^1 \exp \left[-\beta \sum_{a < b} \lambda V(|\mathbf{r}'_a - \mathbf{r}'_b| \Omega^{1/3}) \right] dz'_N \right\} = \\ &= \frac{N}{\Omega\beta} - \frac{\Omega^N Z_N^0}{Z'_N} \left\{ \int_0^1 dx'_1 \cdots \int_0^1 \left[\sum_{c < d} \lambda \frac{\partial V(|\mathbf{r}'_c - \mathbf{r}'_d| \Omega^{1/3})}{\partial \Omega} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left[-\beta \sum_{a < b} \lambda V(|\mathbf{r}'_a - \mathbf{r}'_b| \Omega^{1/3}) \right] dz'_N \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VII.50})$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial V(|\mathbf{r}'_a - \mathbf{r}'_b| \Omega^{1/3})}{\partial \Omega} = \frac{1}{3\Omega^{2/3}} \frac{\partial V(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|)}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot (\mathbf{r}'_a - \mathbf{r}'_b), \quad (\text{VII.51})$$

и возвращаясь к старым переменным, можем переписать (VII.50) в виде

$$\beta^{-1} \frac{\partial \ln Z'_N}{\partial \Omega} = \frac{N}{\Omega \beta} - \frac{1}{\Omega} \left\langle \sum_{a < b} \lambda \frac{\partial V(r_{a,b})}{\partial r_{a,x}} (r_{a,x} - r_{b,x}) \right\rangle^{\text{равн}}. \quad (\text{VII.52})$$

В (VII.52) мы воспользовались изотропией равновесного распределения, заменив скалярное произведение в (VII.51) тремя x -компонентами этого произведения. Кроме того, легко проверить, что

$$\langle v_{a,x}^2 \rangle^{\text{равн}} = (\beta m)^{-1}. \quad (\text{VII.53})$$

Это выражение приводит к первому выражению в (VII.46) с определением величины

$$\hat{J}_{xx} = \sum_{a=1}^N m v_{a,x}^2 - \lambda \sum_{b>a=1}^N \frac{\partial V(|\mathbf{r}_{ab}|)}{\partial r_{a,x}} (r_{a,x} - r_{b,x}), \quad (\text{VII.54})$$

которая не зависит от β . Мы уже видели, что для идеального газа ($\lambda = 0$) (VII.54) является микроскопическим выражением для давления [см. (IV.140)]. Позднее мы обнаружим, что та же самая интерпретация остается справедливой для взаимодействующих систем.

В соответствии с этими результатами легко установить смысл β . Используем тождество

$$\delta(\beta E) = \beta \delta E + E \delta \beta \quad (\text{VII.55})$$

и из (VII.45, 46) получим

$$\delta(\ln Z'_N + \beta E) = \beta \delta Q, \quad (\text{VII.56})$$

где

$$\delta Q \equiv \delta E + p \delta \Omega. \quad (\text{VII.57})$$

Согласно первому началу термодинамики, величина δQ может быть сопоставлена количеству тепла, полученного системой при бесконечно малом изменении $\delta \beta$ и $\delta \Omega$. Уравнение (VII.56) указывает на то, что δQ не является точным дифференциалом [т. е. полным дифференциалом некоторой функции $f(\beta, \Omega)$]. Но в то же время $\beta \delta Q$ является полным дифференциалом. Более точно это утверждение формулируется вторым началом термодинамики¹⁾, согласно которому температура T является интегрирующим множителем при δQ , дающим полный дифференциал

$$\delta S^{\text{равн}} = \frac{\delta Q}{T}; \quad (\text{VII.58})$$

$S^{\text{равн}}$ — равновесная энтропия системы. Так как любой множитель, пропорциональный T , также является интегрирующим множителем, мы положим параметр β равным

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{VII.59})$$

и

$$S^{\text{равн}} = k(\ln Z'_N + \beta E + \text{const}). \quad (\text{VII.60})$$

¹⁾ См., например, Ландау и Лифшиц [53].

Обычно температурная шкала выбирается таким образом, чтобы закон состояния идеального газа имел вид (IV.140). Из (VII.46), (VII.53) и (VII.54) (при $\lambda = 0$) получим, что k есть постоянная Больцмана k_B ,

$$k \equiv k_B. \quad (\text{VII.61})$$

Константу, появляющуюся в (VII.60), можно и не определять, так как в классической механике существенно лишь изменение энтропии. Отметим, однако, что если мы положим эту константу равной нулю, то из (VII.42) получим выражение для энтропии

$$S^{\text{равн}} = -k_B \int \rho_N^{\text{равн}} \ln \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{VII.62})$$

которое очень напоминает больцмановскую энтропию (IV.110), (IV.114). Однако в основном (VII.62) может быть использовано лишь в равновесных ситуациях и простого обобщения этой формулы на неравновесные системы не существует.

Из термодинамики известно, что все макроскопические равновесные свойства могут быть вычислены из *свободной энергии Гельмгольца* $F(T, \Omega)$, которая определяется следующим образом:

$$F(T, \Omega) = E(T, \Omega) - TS^{\text{равн}}(T, \Omega). \quad (\text{VII.63})$$

Из (VII.60) получим следующее микроскопическое выражение для F :

$$F(T, \Omega) = -k_B T \ln Z'_N + \text{const}; \quad (\text{VII.64})$$

сюда вновь входит произвольная аддитивная постоянная. Обычно эта постоянная определяется так, что

$$F(T, \Omega) = -k_B T \ln Z_N, \quad (\text{VII.65})$$

где функция

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} Z'_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta H_N) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{VII.66})$$

известна как *интеграл состояний*. Этот частный выбор (который включает постоянную Планка h) базируется на квантовомеханическом рассмотрении. Отметим, что равновесное давление задается как

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_T \quad (\text{VII.67})$$

и соответствует нашему определению (VII.46). Это подтверждает идентификацию $\hat{J}_{xx}/\Omega$ с микроскопическим тензором давления.

Важные для наших целей приложения равновесной статистической механики рассматриваются ниже.

3. РЕДУЦИРОВАННЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

3.1. Определения

N -частичная функция распределения $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ очень неудобна в работе, так как она зависит от огромного числа переменных. В частности, трудно оценить ее поведение в так называемом *термодинамическом пределе*

$$N \rightarrow \infty, \Omega \rightarrow \infty \text{ при } \frac{N}{\Omega} = n \text{ — конечно,} \quad (\text{VII.68})$$

который, как мы увидим позднее, играет основополагающую роль в статистической механике. К счастью, наблюдаемые величины зависят только от *редуцированных* функций распределения, которые получаются из ρ_N интегрированием по всем (за исключением малого числа) переменным.

Введем для начала l -частичную функцию распределения с помощью соотношения

$$\begin{aligned} \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) = \\ = \int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{VII.69})$$

Отметим далее, что в системе, состоящей только из идентичных частиц, само определение ансамбля делает эти частицы неразличимыми. Тогда выражение

$$\frac{N!}{(N-l)!} \quad (\text{VII.70})$$

дает количество различных выборов поднабора l частиц из полного их числа N . Таким образом, более естественно ввести l -частичную функцию распределения f_l следующим образом:

$$\begin{aligned} f_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) = \\ = \frac{N!}{(N-l)!} \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l). \end{aligned} \quad (\text{VII.71})$$

Частным, но важным случаем является *одночастичная функция распределения*

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) = N \int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \dots d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N, \quad (\text{VII.72})$$

которая по определению ρ_N дает вероятное число частиц в единичном объеме одночастичного фазового пространства (или μ -пространства) в окрестности точки $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$. Этот ансамбль аналогичен (а потому заслуживает того же названия и обозначения)

функции распределения, введенной Больцманом (гл. IV). *Двух-частичная функция распределения*

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) = \\ = N(N-1) \int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_3 \dots d\mathbf{v}_N \end{aligned} \quad (\text{VII.73})$$

также играет важную роль.

В некоторых случаях используется *l-частичная функция распределения по скоростям*, определяемая как

$$\begin{aligned} \varphi_l(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) = \\ = \int \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l. \end{aligned} \quad (\text{VII.74})$$

Она задает плотность вероятности скоростей *l* заданных частиц.

Кроме того, существует также множество задач, в которых мы интересуемся только координатами *l* частиц. В этом случае введем *пространственную функцию распределения*

$$\begin{aligned} n_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; t) = \\ = \int f_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) d\mathbf{v}_1, \dots, d\mathbf{v}_l. \end{aligned} \quad (\text{VII.75})$$

Для *l* = 1 эта функция представляет собой *локальную плотность*. Случай *l* = 2 также является важным, *n*₂ — *парная (или бинарная) функция распределения*.

Когда частицы с координатами *r*₁ и *r*₂ располагаются на большом расстоянии друг от друга, *n*₂ приобретает простой вид. Действительно, рассмотрим однородную жидкость. В ней *n*₁ равно постоянной плотности *n*. Число молекул в элементе объема *dr*₁ равно просто *n dr*₁. Если мы выберем теперь второй элемент объема *dr*₂ достаточно далеко от *dr*₁, то частицы, находящиеся в объеме *dr*₁, не будут оказывать влияния на число частиц *n dr*₂ во втором элементе объема. Следовательно, мы предполагаем, что ¹⁾

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} n_2(\mathbf{r}_{12}; t) = n^2. \quad (\text{VII.76})$$

Для обоснования этого соотношения обычно вводят еще одну функцию, которая является мерой отклонения *n*₂ от асимптотического значения *n*². Эта функция известна как *парная корреляционная функция g*₂(*r*₁₂; *t*) и определяется соотношением

$$n_2(\mathbf{r}_{12}; t) = n^2 [1 + g_2(\mathbf{r}_{12}; t)] \quad (\text{VII.77})$$

таким образом, что

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g_2(\mathbf{r}_{12}; t) = 0. \quad (\text{VII.78})$$

¹⁾ Этот результат, так же как и (VII.78), справедлив только в термодинамическом пределе (VII.68).

Чтобы лучше познакомиться с этими определениями, рассмотрим несколько простых примеров в равновесном случае. Для этого удобно представить каноническое распределение (VII.42) в виде произведения двух функций

$$\rho_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) K_N^{\text{равн}}(\mathbf{v}), \quad (\text{VII.79})$$

где

$$\mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) = \frac{\exp \left[-\beta \lambda \sum_{a < b} V(r_{ab}) \right]}{\int \exp \left[-\beta \lambda \sum_{a < b} V(r'_{ab}) \right] d\mathbf{r}'}, \quad (\text{VII.80})$$

$$K_N^{\text{равн}}(\mathbf{v}) = \frac{\exp \left(-\beta \sum_a \frac{mv_a^2}{2} \right)}{(2\pi/m\beta)^{3N/2}}. \quad (\text{VII.81})$$

Здесь мы использовали соотношение

$$\int \exp \left(-\frac{\beta v_a^2}{2m} \right) d\mathbf{v}_a = \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}. \quad (\text{VII.82})$$

Таким образом, одночастичная функция распределения в равновесном состоянии задается формулой

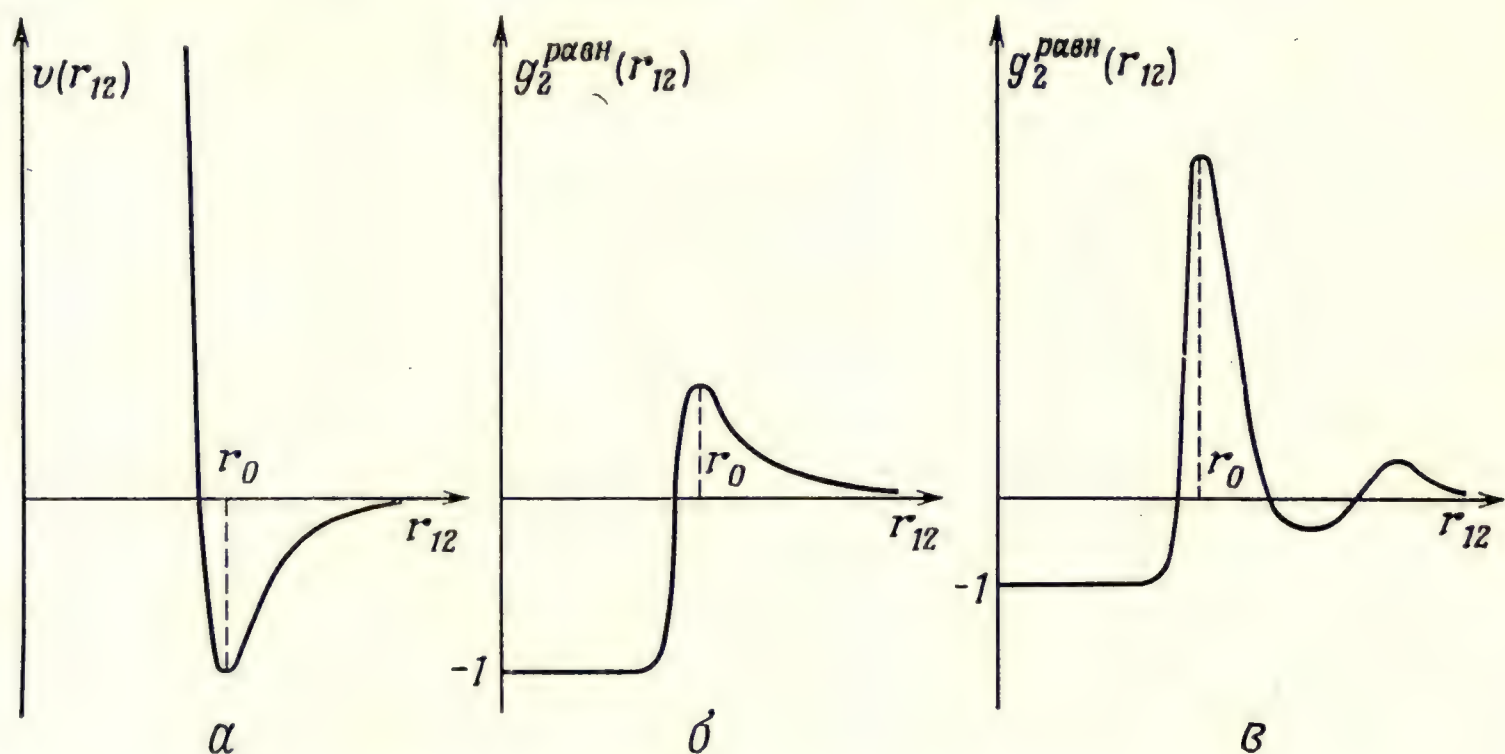
$$f_1^{\text{равн}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1) = N \int \mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int K_N^{\text{равн}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \quad (\text{VII.83})$$

Трансляционная инвариантность функции $\mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r})$ (мы пренебрегаем поверхностными эффектами в пределе большого объема) означает, что

$$\int \mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{\Omega}. \quad (\text{VII.84})$$

Используя (VII.84) и (VII.82), получим для $f_1^{\text{равн}}$ распределение, совпадающее с распределением Максвелла—Больцмана (IV.122). Аналогичным образом проверим, что (VII.74) приводит, как и следует ожидать, к функции распределения Максвелла по скоростям $\phi_1^{\text{равн}}(v_1)$, введенной в (V.4).

Для взаимодействующих систем одночастичная равновесная функция распределения является единственной, которую можно непосредственно вычислить. При расчете функций $f_2^{\text{равн}}$ и $n_2^{\text{равн}}$ наличие взаимодействия очень усложнит задачу. Например, чтобы получить $n_2^{\text{равн}}(r_{12})$, мы должны принимать во внимание не только прямое взаимодействие между частицами 1 и 2 с помощью множителя $\exp[-\beta \lambda V(r_{12})]$, но также и эффект косвенного взаимодействия через частицы 3, 4, ... Однако, поразмыслив, мы поймем, что этот эффект является более высоким по порядку плотности. Таким образом, в разреженном газе с короткодействующими



Фиг. VII.1. Парная функция распределения.

a — типичный потенциал; b — парная корреляционная функция разреженного газа; $в$ — парная корреляционная функция для жидкости.

силами эти эффекты становятся пренебрежимо малыми, и мы легко получим

$$n_2^{\text{равн}}(r_{12}) = n^2 \exp[-\beta\lambda V(r_{12})] + \mathcal{O}(n^3). \quad (\text{VII.85})$$

Для парной корреляционной функции имеем

$$g_2^{\text{равн}}(r_{12}) = \exp[-\beta\lambda V(r_{12})] - 1 + \mathcal{O}(n). \quad (\text{VII.86})$$

Схематическое представление этой функции приведено на фиг. VII.1, b для типичного потенциала, изображенного на фиг. VII.1, a .

Для плотной среды вычисление $g_2^{\text{равн}}$ связано с более серьезными трудностями¹⁾. Упомянем лишь, что в настоящее время существуют полуэмпирические теории, достаточно хорошо воспроизводящие парные корреляционные функции для всех плотностей и температур, поэтому всякий раз, встречаясь в наших динамических вычислениях с величиной $g_2^{\text{равн}}$, мы будем рассматривать ее как известную. Чтобы в общих чертах представить то, что происходит при высоких плотностях, на фиг. VII.1, $в$ изображена типичная парная корреляционная функция вблизи точки затвердевания. Наличие последовательности пиков показывает, что молекулы уже упорядочены в квазирешеточную структуру.

¹⁾ См., например, Фриш, Лебовитц [33], Балеску [4, 5], Эгельстаф [24] и цитируемую там литературу.

3.2. Редуцированные функции распределения и средние значения

Как было сказано ранее, средние значения всех макроскопических наблюдаемых могут быть выражены с помощью редуцированных функций распределения. Рассмотрим здесь несколько типичных примеров. Другие будут приведены позднее.

1. *Средняя скорость.* Средняя скорость данной молекулы 1 определяется в соответствии с (VII.18) как

$$\langle \mathbf{v}_1 \rangle_t = \int \mathbf{v}_1 \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.87})$$

Выделяя интеграл по $\mathbf{v}_1$ и используя (VII.69), (VII.74), приходим к

$$\langle \mathbf{v}_1 \rangle_t = \int \mathbf{v}_1 \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) d\mathbf{v}_1 \quad (\text{VII.88})$$

2. *Средняя потенциальная энергия.* Средняя энергия взаимодействия между частицами 1 и 2 дается выражением

$$\langle V_{12} \rangle_t = \int V(r_{12}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{VII.89})$$

и с учетом (VII.71), (VII.75) может быть переписана в виде

$$\langle V_{12} \rangle_t = \frac{1}{N(N-1)} \int V(r_{12}) n_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{VII.90})$$

Так как частицы неразличимы, полная потенциальная энергия примет вид

$$\langle V_N \rangle_t = \sum_{a < b} \langle V_{ab} \rangle_t = \frac{N(N-1)}{2} \langle V_{12} \rangle_t, \quad (\text{VII.91})$$

и если система однородна, то для энергии на единицу объема имеем

$$\frac{\langle V_N \rangle_t}{\Omega} = 2\pi \int_0^\infty r^2 V(r) n_2(r; t) dr. \quad (\text{VII.92})$$

3. *Равновесное давление.* Мы предоставим читателю проверить, что равновесное давление, определяемое формулами (VII.46) и (VII.54), может быть записано с помощью парной корреляционной функции [см. (VII.77)] в виде

$$p = nk_B T - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{\partial V}{\partial r} g_2^{\text{равн}}(r) dr. \quad (\text{VII.93})$$

Для разреженного газа, используя (VII.86) и интегрируя по частям, получим

$$p = nk_B T [1 + n\mathcal{B}_V(T) + \mathcal{O}(n^2)], \quad (\text{VII.94})$$

где так называемый *второй вириальный коэффициент* $\mathcal{B}_V(T)$ задается выражением

$$\mathcal{B}_V(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 \{1 - \exp[-\beta\lambda V(r)]\} dr. \quad (\text{VII.95})$$

Уравнение (VII.94) дает два первых члена *вириального разложения* (или разложения по степеням плотности) для давления реального газа.

В качестве другого приложения (VII.93) рассмотрим давление жидкости из твердых шаров. Начнем с непрерывного потенциала ¹⁾, определяя функцию Φ_2 соотношением (полагая $\lambda = 1$)

$$g_2^{\text{равн}}(r) = \exp[-\beta V(r)] \Phi_2(r). \quad (\text{VII.96})$$

Тогда (VII.93) примет вид

$$p = nk_B T \left(1 + \frac{2\pi n}{3} \int_0^\infty r^3 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \exp[-\beta V(r)] \right\} \Phi_2(r) dr \right). \quad (\text{VII.97})$$

Рассмотрим теперь предел, при котором $V(r)$ стремится к потенциалу твердых шаров.

1. Имеем

$$\exp[-\beta V(r)] = \begin{cases} 0 & r < a \\ 1 & r > a. \end{cases} \quad (\text{VII.98})$$

Тогда

$$\frac{\partial}{\partial r} [\exp(-\beta V(r))] = \delta(r - a). \quad (\text{VII.99})$$

2. Подставляя (VII.98) в (VII.96), получим

$$g_2^{\text{равн}}(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \Phi_2(r) & r > a. \end{cases} \quad (\text{VII.100})$$

С помощью определений (VII.69), (VII.73), (VII.75), (VII.77) можно легко показать, что как только множитель $\exp[-\beta V(r)]$ выделяется из $g_2^{\text{равн}}(r)$, функция $\Phi_2(r)$ в пределе твердых шаров остается непрерывной в точке $r = a$:

$$\Phi_2(a_+) = \Phi_2(a_-). \quad (\text{VII.101})$$

Подставляя (VII.99), (VII.100) и (VII.101) в (VII.97), приходим к уравнению

$$p = nk_B T \left[1 + \frac{2\pi na^3}{3} g_2^{\text{равн}}(a_+) \right]. \quad (\text{VII.102})$$

Сравнение с (VI.36) показывает, что идентификация (VII.37) подтверждается.

¹⁾ См. сноску на стр. 136.

4. ИЕРАРХИЯ ББГКИ (ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ ББГКИ)

Предыдущий раздел показал, что редуцированных функций распределения достаточно для вычисления средних значений макроскопических наблюдаемых. Поэтому интересно посмотреть, каким образом из уравнения Лиувилля для ρ_N могут быть получены уравнения эволюции для редуцированных функций распределения.

Здесь мы покажем, что редуцированные функции распределения образуют иерархию уравнений — цепочку уравнений, называемую цепочкой ББГКИ в честь Боголюбова, Борна, Грина Кирквуда и Ивона. Начнем с уравнения Лиувилля, которое запишем в виде

$$\partial_t \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = - \sum_{a=1}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \rho_N + \sum_{b>a=1}^N \theta_{ab} \rho_N, \quad (\text{VII.103})$$

где

$$\theta_{ab} = \frac{\lambda}{m} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right). \quad (\text{VII.104})$$

Эта формула следует из определения скобок Пуассона (VII.16) и выражения (VII.1) для гамильтониана.

Проинтегрируем (VII.103) по координатам $\mathbf{r}_{l+1}, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_{l+1}, \dots, \mathbf{v}_N$ и найдем

$$\begin{aligned} \partial_t \int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N = \\ = - \sum_{a=1}^N \int \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \rho_N d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N + \\ + \sum_{b>a=1}^N \int \theta_{ab} \rho_N d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{VII.105})$$

Левая часть уравнения является просто $\partial_t \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t)$. В первом члене правой части все члены с $a > l$ равны нулю после интегрирования по $\mathbf{r}_a$ (мы предполагаем, что ρ_N равно нулю на границах объема). Таким образом, первый член примет вид

$$- \sum_{a=1}^l \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t). \quad (\text{VII.106})$$

Для второго члена правой части рассмотрим три различных случая.

1. $a, b \leq l$. Множитель θ_{ab} может быть вынесен из-под знака интеграла. Тогда

$$\sum_{b>a=1}^l \theta_{ab} \rho_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t). \quad (\text{VII.107})$$

2. $a \leq l, b > l$. Все частицы $l+1, l+2, \dots, N$ неразличимы, и эти члены приводят к выражению

$$\begin{aligned} (N-l) \sum_{a=1}^l \int \theta_{a, l+1} d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{v}_{l+1} \int \rho_N d\mathbf{r}_{l+2} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_{l+2} \dots d\mathbf{v}_N = \\ = (N-1) \sum_{a=1}^l \int \theta_{a, l+1} \rho_{l+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_{l+1}; t) d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{v}_{l+1}. \end{aligned} \quad (\text{VII.108})$$

3. $a, b > l$. Интегрирование по $\mathbf{v}_a$ и $\mathbf{v}_b$ дает тривиальный нуль (так как $\rho_N \rightarrow 0$ при $v_a \rightarrow \infty$).

Объединяя эти результаты и умножая на $N!/(N-l)!$, получим уравнение для l -частичной функции распределения f_l :

$$\begin{aligned} \partial_t f_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) = \\ = - \sum_{a=1}^l \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} f_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) + \\ + \sum_{b>a=1}^l \theta_{ab} f_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) + \\ + \sum_{a=1}^l \int \theta_{a, l+1} f_{l+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_{l+1}; t) d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{v}_{l+1}, \end{aligned} \quad (\text{VII.109})$$

которое и представляет собой цепочку ББГКИ. Чтобы определить динамическое поведение f_l , нам необходимо знать f_{l+1} , которая в свою очередь зависит от $f_{l+2} \dots$. Получение точного решения (VII.109) для произвольного l приводит к необходимости решения полной иерархии уравнений для $l+1, l+2, \dots$. Точный обрыв иерархии происходит при $l = N$ (так как для N частиц не требуется f_{N+1}). Но в этом случае мы возвращаемся собственно к уравнению Лиувилля, т. е. к исходной точке.

Единственный путь сделать (VII.109) пригодным для использования заключается в поиске разумных соображений по разрыву цепочки для достаточно малых l (т. е. необходимо либо пренебречь f_{l+1} , либо выразить ее через f_l при $l' \leq l$). Для плотных жидкостей¹⁾ трудно развить такую аппроксимацию, и по-

¹⁾ Интересной областью приложения являются решения цепочки для электролитов. См., например, Резибуа [73].

этому мы будем редко пользоваться цепочкой уравнений ББГКИ. Тем не менее эта цепочка служит исходной точкой для серии задач, таких, как разложение Боголюбова¹⁾ для кинетического уравнения в ряд по степеням плотности или формальный анализ динамики многих тел, предложенный Балеску [4].

В качестве иллюстрации использования цепочки ББГКИ мы выведем в следующем разделе обобщенные уравнения сохранения в динамике жидкости. Для этих вычислений особую важность представляют первые два уравнения цепочки. Поэтому мы подробно выпишем их здесь (полагая $\lambda = 1$):

$$\begin{aligned} \partial_t f_1(\mathbf{r}_1 \mathbf{v}_1; t) + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} = \\ = \int \frac{1}{m} \frac{\partial V(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2, \quad (\text{VII.110}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_t f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) + \sum_{a=1,2} \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) - \\ - \frac{1}{m} \frac{\partial V(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) = \\ = \int \left[\frac{1}{m} \frac{\partial V(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \frac{1}{m} \frac{\partial V(r_{23})}{\partial \mathbf{r}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right] \times \\ \times f_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3; t) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{v}_3. \quad (\text{VII.111}) \end{aligned}$$

5. УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ

В гл. V подчеркивалось, что важной задачей кинетической теории является обоснование макроскопических уравнений гидродинамики и непосредственное вычисление коэффициентов переноса через молекулярные параметры. Такая программа не может быть выполнена полностью в общем виде, но даже для плотных жидкостей достаточно легко получить микроскопическое обоснование уравнений сохранения для динамики жидкости. Эти уравнения сами по себе не являются замкнутыми (так как они также содержат в себе много неизвестных), но они дают тождества, которым должна удовлетворить любая разумная приближенная теория.

Мы выведем здесь эти уравнения для иллюстрации действия аппарата, введенного в этой главе:

1. Определение макроскопических наблюдаемых как ансамбля средних от фазовых функций.
2. Редуцирование этого ансамбля средних к средним по редуцированным функциям распределения.

¹⁾ См., например, Коэн [15].

3. Цепочка ББГКИ.

Для начала рассмотрим макроскопическую плотность частиц $n(\mathbf{r}, t)$. Мы хотим найти соответствующие фазовые функции $\hat{n}(\mathbf{r})$, такие, что ¹⁾

$$n(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_t. \quad (\text{VII.112})$$

Возьмем $\hat{n}(\mathbf{r})$ в виде

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a), \quad (\text{VII.113})$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака. Хотя выбор такого сингулярного оператора может показаться поначалу странным, он связан с теми соображениями, что на микроскопическом уровне плотность в данной точке $\mathbf{r}$ либо равна нулю, либо бесконечна в зависимости от того, находится частица в данной точке или нет. Кроме того, число молекул ΔN в объеме $\Delta\Omega$ корректно определяется интегрированием плотности (VII.113). Действительно, имеем

$$\Delta N = \int_{\Delta\Omega} \sum_{a=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) d\mathbf{r} = \sum_{a \in \Delta\Omega} 1, \quad (\text{VII.114})$$

где $a \in \Delta\Omega$ означает, что $\mathbf{r}_a$ лежит внутри области $\Delta\Omega$.

Аналогично плотность импульса (или массовый поток) $\hat{\mathbf{j}}_\rho(\mathbf{r})$ определяется как

$$\hat{\mathbf{j}}_\rho(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N m\mathbf{v}_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a), \quad (\text{VII.115})$$

а плотность энергии запишем в виде

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \left[\frac{mv_a^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} V(r_{ab}) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a). \quad (\text{VII.116})$$

В (VII.116) мы произвольно приписали потенциальную энергию $V(r_{ab})$ каждой молекуле пары (ab) . Подобный произвол в выборе $V(r_{ab})$ не важен, поскольку когда мы вычисляем ΔE внутри объема $\Delta\Omega$ с помощью интеграла

$$\Delta E = \int_{\Delta\Omega} \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{VII.117})$$

это играет роль только для взаимодействия внешних молекул с молекулами, принадлежащими объему $\Delta\Omega$. Для $\Delta\Omega$, большого

¹⁾ Для фазовой функции $\hat{A}(\mathbf{r}/\mathbf{r}, \mathbf{v})$, зависящей как от координат в Γ -пространстве, так и от точки $\mathbf{r}$ в обычном пространстве, мы часто будем писать просто $\hat{A}(\mathbf{r})$.

по сравнению с областью действия сил, это дает лишь малый поверхностный вклад.

Средние значения этих микроскопических величин могут быть выражены через редуцированные функции распределения. Из (VII.72) и (VII.73) сразу получим

$$\hat{n}(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_t = \int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}, \quad (\text{VII.118})$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{\mathbf{j}}_\rho(\mathbf{r}) \rangle_t = \int m\mathbf{v}f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}, \quad (\text{VII.119})$$

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle_t = \langle \hat{\varepsilon}^K(\mathbf{r}) \rangle_t + \langle \hat{\varepsilon}^V(\mathbf{r}) \rangle_t, \quad (\text{VII.120})$$

где

$$\langle \hat{\varepsilon}^K(\mathbf{r}) \rangle_t = \int \frac{mv^2}{2} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} \quad (\text{VII.121})$$

и

$$\langle \hat{\varepsilon}^V(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}' \quad (\text{VII.122})$$

связаны с плотностями кинетической и потенциальной энергий соответственно. За исключением члена с потенциальной энергией

$\langle \hat{\varepsilon}^V(\mathbf{r}) \rangle_t$, все эти макроскопически сохраняющиеся величины выражаются через f_1 , так же как и в случае разреженного газа.

Чтобы получить эволюцию во времени этих сохраняющихся величин, рассмотрим сначала одночастичные средние $\langle \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_t$ ($\alpha = 1 \dots 5$), где [см. (IV.95)]

$$\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \psi_\alpha(\mathbf{v}_a) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \quad (\text{VII.123})$$

таковы, что

$$\langle \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_t = \int \psi_\alpha(\mathbf{v}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}. \quad (\text{VII.124})$$

Используя первое уравнение цепочки (VII.110), получим

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_t + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int \mathbf{v} \psi_\alpha(\mathbf{v}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} = \\ = - \int d\mathbf{r}' \int \frac{\partial \psi_\alpha(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{1}{m} \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}'} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \end{aligned} \quad (\text{VII.125})$$

Рассмотрим теперь отдельно три случая.

1. $\psi_1 = 1$. Правая часть (VII.125) тождественно равна нулю. Вводя $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv mn(\mathbf{r}; t)$ и $\mathbf{j}_\rho(\mathbf{r}; t) \equiv \rho(\mathbf{r}; t) \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)$, сразу приходим к уравнению неразрывности

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot [\rho(\mathbf{r}; t) \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)] = 0. \quad (\text{VII.126})$$

2. $\psi_i = v_i$ ($i = 2, 3, 4 \equiv x, y, z$). Для этого случая получим

$$\begin{aligned} & \partial_t [\rho(\mathbf{r}; t) u_i(\mathbf{r}; t)] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int m v_i \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} = \\ & = - \int d\mathbf{r}' \int \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial r_i} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \end{aligned} \quad (\text{VII.127})$$

Теперь необходимо изменить правую часть этого уравнения, учитывая закон сохранения ρu_i (VII.126). Тогда (VII.127) примет вид

$$\partial_t [\rho(\mathbf{r}; t) u_i(\mathbf{r}; t)] + \sum_{j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \Pi_{ij}(\mathbf{r}; t) = 0, \quad (\text{VII.128})$$

где Π_{ij} — тензор потока импульса.

Отметим, что правая часть (VII.127) представляет собой среднюю силу, действующую на частицу в точке $\mathbf{r}$ со стороны других частиц жидкости. Если f_2 четная функция переменной

$$\Delta \mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}}' - \mathbf{r} \quad (\text{VII.129})$$

при фиксированном $\mathbf{r}$, эта сила из соображений симметрии должна быть равна нулю. Чтобы использовать этот факт, перепишем (VII.127), обозначив теперь

$$I_i = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial r_i} j(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}', \quad (\text{VII.130})$$

где

$$j(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) \equiv [f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) - f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t)]. \quad (\text{VII.131})$$

Симметричный характер f_2 относительно переменных со штрихом и без штриха позволяет нам переписать j в виде

$$j = [f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) - f_2(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{v}', \mathbf{v}; t)]. \quad (\text{VII.132})$$

Добавим теперь предположение о медленном изменении f_2 при одновременной трансляции $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ и будем, таким образом, рассматривать слабо неоднородную жидкость¹⁾. Тогда имеем

$$\begin{aligned} & f_2(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{v}', \mathbf{v}; t) = f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}, \mathbf{v}', \mathbf{v}; t) - \\ & - \sum_{j=x, y, z} \left(\frac{\partial f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}', \mathbf{v}; t)}{\partial r_j} + \frac{\partial f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}', \mathbf{v}; t)}{\partial r'_j} \right) \Delta r_j + \mathcal{O}(\Delta r^2). \end{aligned} \quad (\text{VII.133})$$

¹⁾ Это допущение не является существенным, как видно из общего рассмотрения, например, в книге Масиньона [61]. Однако окончательное уравнение получается более сложным.

Введем (VII.133) в (VII.132) и полученный результат в свою очередь подставим в (VII.130). Используя взаимозаменяемость переменных $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$ и интегрируя по частям по $\mathbf{r}'$, найдем

$$I_i = \sum_{j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial r_i} (r_j - r'_j) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \quad (\text{VII.134})$$

Комбинация (VII.127) и (VII.134) приводит к (VII.128) со следующим определением Π_{ij} :

$$\begin{aligned} \Pi_{ij}(\mathbf{r}; t) &= \int m v_i v_j f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} - \\ &- \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial r_i} (r_j - r'_j) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}' \equiv \\ &\equiv \langle \hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) \rangle_t, \end{aligned} \quad (\text{VII.135})$$

где

$$\hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \left(m v_{a,j} v_{a,i} - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{a,i}} r_{ab,j} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a). \quad (\text{VII.136})$$

Такое определение удобно для выделения из тензора потока импульса конвективного члена, обусловленного средней скоростью $\mathbf{u}(\mathbf{r}; t)$ [см. (IV.130—133)]. Тогда мы придем к обычной форме уравнения движения

$$\partial_t [\rho(\mathbf{r}; t) \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot [\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P}] = 0, \quad (\text{VII.137})$$

где локальный тензор давления $\mathbf{P}$ определяется как

$$P_{ij}(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{P}_{ij}(\mathbf{r}, t) \rangle_t \quad (\text{VII.138})$$

и

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{a=1}^N \left[m (v_{a,i} - u_i(\mathbf{r}; t)) (v_{a,j} - u_j(\mathbf{r}; t)) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{a,j}} r_{ab,i} \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a). \end{aligned} \quad (\text{VII.139})$$

Отметим, что в равновесии эти определения совпадают с выражениями (VII.46), (VII.56). Действительно, в этом случае $\mathbf{u}(\mathbf{r}; t) = 0$. Следовательно,

$$\langle \hat{P}_{ij}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\text{равн}} = \langle \Pi_{ij}(\mathbf{r}) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{VII.140})$$

Кроме того, в этом случае среда изотропна и трансляционно инвариантна. Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}_{ij}(\mathbf{r}, t) \rangle^{\text{равн}} &= \langle \hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) \rangle^{\text{равн}} \delta_{i,j} = \frac{1}{\Omega} \int \langle \hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) \rangle^{\text{равн}} \delta_{i,j} d\mathbf{r} \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\Omega} \langle \hat{J}_{xx} \rangle^{\text{равн}} \delta_{i,j} = p \delta_{i,j}. \end{aligned} \quad (\text{VII.141})$$

3. $\psi_5 = v^2/2$. Используя тот же самый метод, что и в предыдущем случае, мы можем получить следующее уравнение для плотности кинетической энергии:

$$\partial_t \langle \hat{\epsilon}^K(\mathbf{r}) \rangle_t + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_{\epsilon}^I(\mathbf{r}; t) + \sigma_{\epsilon}^-(\mathbf{r}; t) = 0, \quad (\text{VII.142})$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\epsilon}^I(\mathbf{r}; t) &= \int \mathbf{v} \frac{mv^2}{2} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v} - \\ &- \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}} \right) (\mathbf{r} - \mathbf{r}') f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}' \end{aligned} \quad (\text{VII.143})$$

и

$$\sigma_{\epsilon}^-(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \left[(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \right] f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \quad (\text{VII.144})$$

Подчеркнем, что поскольку в уравнении присутствует член с источником σ_{ϵ}^- , (VII.142) не является уравнением сохранения. В этом нет ничего неожиданного, так как в общем случае только кинетическая энергия не является сохраняющейся величиной. Чтобы получить полную плотность энергии, которая, конечно, сохраняется, нам необходимо рассмотреть также член $\langle \hat{\epsilon}^V(\mathbf{r}) \rangle_t$. Его эволюция во времени определяется с помощью (VII.122) вторым уравнением цепочки (VII.111). После простых преобразований найдем

$$\partial_t \langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \rangle_t + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_{\epsilon}^{II}(\mathbf{r}; t) - \sigma_{\epsilon}^-(\mathbf{r}; t) = 0, \quad (\text{VII.145})$$

где

$$\mathbf{j}_{\epsilon}^{II}(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \mathbf{v} V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{v}, \mathbf{v}'; t) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \quad (\text{VII.146})$$

Сравнение (VII.142) с (VII.145) ясно показывает, что σ_{ϵ}^- характеризует обмен между кинетической энергией и потенциальной. Комбинируя эти два уравнения, мы приходим к уравнению для энергии

$$\partial_t \bar{\epsilon}(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_{\epsilon}(\mathbf{r}; t) = 0, \quad (\text{VII.147})$$

где *поток энергии*

$$\mathbf{j}_{\bar{\epsilon}}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{j}_{\bar{\epsilon}}^I(\mathbf{r}; t) + \mathbf{j}_{\bar{\epsilon}}^{II}(\mathbf{r}; t) \equiv \langle \hat{\mathbf{j}}_{\bar{\epsilon}}(\mathbf{r}) \rangle_t \quad (\text{VII.148})$$

является средним от микроскопического потока энергии, задаваемого выражением

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_{\bar{\epsilon}}(\mathbf{r}) = & \sum_{a=1}^N \left[\mathbf{v}_a \left(\frac{mv_a^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} V(r_{ab}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \mathbf{v}_a \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a). \end{aligned} \quad (\text{VII.149})$$

Опять, как обычно, выделим в (VII.147) конвективный вклад, определяемый *внутренней энергией* на единицу массы e , как

$$\bar{\epsilon}(\mathbf{r}; t) = \rho(\mathbf{r}; t) \left[\frac{u^2(\mathbf{r}; t)}{2} + e(\mathbf{r}; t) \right] \quad (\text{VII.150})$$

и *тепловой поток* $\mathbf{j}_Q$ как

$$\mathbf{j}_Q(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{\mathbf{j}}_Q(\mathbf{r}; t) \rangle_t, \quad (\text{VII.151})$$

где

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_Q(\mathbf{r}; t) = & \sum_{a=1}^N \left\{ (\mathbf{v}_a - \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)) \left[\frac{m(\mathbf{v}_a - \mathbf{u}(\mathbf{r}; t))^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} V(r_{ab}) \right] - \right. \\ & \left. - (\mathbf{v}_a - \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)) \cdot \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \right\} \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{VII.152})$$

Тогда вновь придем к выражению (IV.136), которое воспроизведем здесь для полноты:

$$\partial_t \left\{ \rho(\mathbf{r}; t) \left[\frac{u^2(\mathbf{r}; t)}{2} + e(\mathbf{r}; t) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\rho \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + e \right) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{j}_Q \right] = 0. \quad (\text{VII.153})$$

Таким образом, мы показали, что уравнения сохранения гидродинамики (VII.126), (VII.137), (VII.153) могут быть получены на основе микроскопического описания. Это распространяется на все виды плотностей динамических переменных, проанализированных в гл. IV. Однако тут обнаруживается поразительное различие. В случае разреженного газа все существенные макроскопические величины получаются из одночастичной функции распределения f_1 , тогда как в общем случае необходимо знание f_1 и f_2 . Мы также узнали, что эти функции распределения подчи-

няются уравнениям иерархии ББГКИ, которая не является замкнутой. Поэтому мы можем поинтересоваться, возможно ли получить замкнутую систему уравнений для f_1 и f_2 . Это действительно может быть сделано с помощью техники, очень похожей на обсуждавшуюся в данной главе для пространственно однородных систем. Однако формальный характер этих точных уравнений таков, что очень трудно получить из них практическую информацию. Кроме того, как показано в ч. Г, для этого могут быть использованы более простые методы, если нас интересует только вычисление коэффициентов переноса.

VIII

Обобщенные кинетические уравнения

1. ВВЕДЕНИЕ

Используя новые понятия, введенные в предыдущей главе, мы можем приступить к рассмотрению фундаментальной теории неравновесного поведения классической жидкости. Наша цель — объяснить поведение жидкости, исходя из законов механики, определяющих движение составляющих ее частиц. К решению этой задачи можно подойти с двух педагогически различных точек зрения:

- 1) изучая вначале простые модели, такие, как слабо взаимодействующий газ или разреженный газ, в которых могут быть строго обоснованы различные допущения, и переходя в дальнейшем к более сложным случаям с использованием интуитивных представлений, полученных при решении простых моделей;
- 2) развивая формальный, но весьма общий аппарат, который в принципе может быть применен в самом общем случае, и используя в различной степени правдоподобную аргументацию, в справедливости которой мы надеемся убедиться на простых примерах.

Первый путь, который совпадает с ходом исторического развития теории жидкости ¹⁾, может показаться наиболее обещающим для начинающих в этой области, но он страдает двумя серьезными недостатками.

1. Точные вычисления очень сложны, и в конечном итоге наибольшую трудность представляют технические проблемы, связанные с каждой моделью. Физический смысл легко теряется в дебрях математических операций.
2. Еще хуже то, что даже простейшие состояния жидкости не могут быть изучены математически строго. Такой строгости можно добиться лишь при изучении весьма нереалистичных

¹⁾ См., например, Пригожин [71].

моделей, которые лишь в очень небольшой степени отражают поведение реальной жидкости¹⁾.

Поэтому мы предпочитаем второй путь, в котором вычисления носят формальный характер, но просты, а вместо математически неясных «доказательств» вводится ряд хорошо определенных с точки зрения физики допущений. В следующей главе показано, что эти формальные конструкции являются по крайней мере разумными настолько, чтобы получать уже известные нам кинетические уравнения (например, уравнения Фоккера—Планка и Больцмана). В оставшейся части книги мы увидим, что этот аппарат является также и удобным в работе, поскольку он позволяет нам достаточно успешно взяться за решение новых задач. Тем не менее следует честно предупредить читателя, что этот формальный аппарат не является волшебным ключом к решению любой задачи теории жидкости. При развитии формализма необходимо проделать большую теоретическую работу: исследователь, используя свою физическую интуицию, должен ввести такую математическую аппроксимацию, которая в результате привела бы его к цели (т. е. к получению величин, которые можно было бы сравнить с экспериментом).

Основная идея, лежащая в основе теории, состоит в том, что большая часть информации, содержащейся в N -частичной функции распределения ρ_N , ненаблюдаема. Как показано в разд. 3.3 гл. VII, основная информация, из которой могут быть получены все наблюдаемые величины, содержится в *редуцированных* функциях распределения $f_1, f_2, \dots$. Следовательно, главной задачей кинетической теории является вывод из уравнения Лиувилля *сокращенного описания* для этих редуцированных функций распределения.

Чтобы проделать это как можно проще, мы остановимся на одночастичной функции распределения, ограничиваясь пространственно-однородными системами. (Некоторые аспекты неоднородного случая изучаются в рамках теории линейного отклика, ч. Г). В этом случае f_1 примет вид [см. (VII.72), (VII.74)]

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) = n\varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \equiv n \int \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \quad (\text{VIII.1})$$

Удобным оказывается редуцирование ρ_N к φ_1 в два приема.

1. Сначала необходимо получить *формальное кинетическое уравнение* для N -частичной функции распределения по скоростям

$$\varphi_N(\mathbf{v}; t) = \int \rho_N(\mathbf{v}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{r}. \quad (\text{VIII.2})$$

2. Затем, проинтегрировав φ_N по $(N - 1)$ скоростям $\mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N$, прийти к так называемому *обобщенному (основному) кинетическому уравнению* для $\varphi_1(\mathbf{v}_1; t)$.

¹⁾ См. Пригожин [70] и указанные там работы.

Как показано в следующем параграфе, вывод кинетического уравнения для φ_N при фиксированном N является точным и прямым. Однако это уравнение редко используется без дальнейших допущений. Оно действительно является формально точным и общим, так что может одинаково хорошо описывать столь различные типы движений, как, скажем, системы Земля—Луна и динамику жидкого аргона!

В макроскопической системе ожидается, что необратимость возникает из беспорядочного движения многих взаимодействующих частиц. Чтобы ввести эту существенную особенность в теорию, мы должны взять *термодинамический предел*, в котором число частиц N и объем системы Ω стремятся к бесконечности, но так, что их отношение $N/\Omega = n$ — плотность остается постоянным.

Если мы изучаем динамическое поведение единичной системы с заданными начальными условиями, термодинамический предел нам необходим также для того, чтобы обойти парадокс, возникающий вследствие теоремы Пуанкаре о возвратах. Эта теорема утверждает, что каковы бы ни были начальные условия (задаваемые точками $(\mathbf{r}_{t_0}, \mathbf{v}_{t_0})$ в фазовом пространстве)¹⁾, любая ограниченная система с необходимостью возвратится в любую наперед заданную окрестность этой точки. Очевидно, что такой возврат несовместим с необратимостью. Однако вычисления на моделях²⁾ показывают, что время возврата Пуанкаре быстро возрастает с ростом числа частиц и становится, таким образом, много больше любого физически интересного временного отрезка. Здесь, однако, мы анализируем временную эволюцию функции распределения ρ_N для ансамбля систем, и эта функция должна быть гладкой в фазовом пространстве. В данных обстоятельствах можно показать³⁾, что теорема Пуанкаре накладывает небольшие ограничения на (возможно, необратимое) поведение ρ_N . Тем не менее в дальнейшем мы увидим, что этот предельный переход является существенным для обоснования ряда допущений, введенных в теорию.

В разд. 3 показано, что на уровне кинетического уравнения для φ_N взятие термодинамического предела приводит к разумным результатам. Однако, как отмечалось ранее, функция распределения φ_N — лишь вспомогательный инструмент для вычисления физически важной величины φ_1 . Для φ_1 в термодинамическом пределе получается хорошо определенное кинетическое уравнение. Интерпретация этого уравнения может быть проведена путем сравнения его с известным теперь уравнением Больцмана для разреженного газа. Это сделано в разд. 4. Приложения даются в следующих главах.

2. ФОРМАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Нашей целью является вывод уравнения, которому подчиняется функция распределения $\varphi_1(\mathbf{v}_1; t)$, из уравнения Лиувилля (VII.15), которое мы перепишем в виде

$$i\partial_t \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = L_N \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t), \quad (\text{VIII.3})$$

¹⁾ Точнее, объектами меры нуль.

²⁾ См., например, Фриш [32].

³⁾ См. Лебовитц [55].

используя оператор Лиувилля [см. (VII.15), (VII.1) — (VII.3)]

$$L_N = L_N^0 + \lambda \delta L_N \equiv i \{H_N, \dots\}, \quad (\text{VIII.4})$$

где

$$L_N^0 = -i \sum_{a=1}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \equiv \sum_{a=1}^N L_0^{(a)}, \quad (\text{VIII.5})$$

а

$$\delta L_N = \frac{i}{m} \sum_{b>a=1}^N \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{ab}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right) \equiv \sum_{b>a=1}^N \delta L^{(ab)}. \quad (\text{VIII.6})$$

Оператор L_N вводится здесь потому, что уравнение Лиувилля, записанное в виде (VIII.3), очень напоминает уравнение Шредингера в квантовой механике

$$i\hbar \partial_t \Psi_N(\mathbf{r}; t) = H_N^{\text{оп}} \Psi_N(\mathbf{r}, t). \quad (\text{VIII.7})$$

Эта аналогия часто бывает очень полезна. Например, формальное решение уравнения Шредингера имеет вид

$$\Psi_N(\mathbf{r}; t) = \exp\left(-\frac{iH_N^{\text{оп}} t}{\hbar}\right) \Psi_N(\mathbf{r}; 0), \quad (\text{VIII.8})$$

где экспоненциальная функция оператора A_N определяется выражением

$$\exp(-iA_N t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} (-iA_N t)^l. \quad (\text{VIII.9})$$

Аналогично формальное решение уравнения Лиувилля (VIII.3) имеет вид [см. также (VII.29)]

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \exp(iL_N t) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0). \quad (\text{VIII.10})$$

Кроме того, если мы свяжем гильбертово пространство с фазовым пространством функций, которые удовлетворяют периодическим граничным условиям на границе объема Ω (или равны нулю на границе) и стремятся к нулю, когда любая из скоростей v_a становится бесконечной, легко показать, что для любого фиксированного N оператор L_N эрмитов ¹⁾:

$$\int g_N^*(\mathbf{r}, \mathbf{v}) L_N h_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int h_N^* L_N^* g_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{VIII.11})$$

¹⁾ Отметим, что два члена в (VIII.11) становятся плохо определенными в термодинамическом пределе; поэтому вещественность собственных значений L_N , которая сразу же следует из (VIII.11) для конечного N , отнюдь не вытекает из (возможно, необратимого) поведения системы в этом пределе.

Конечно, выбор периодических граничных условий является несколько искусственным, но следует надеяться, что в случае большого N поведение системы в центре не будет зависеть от этих поверхностных эффектов.

Так как (VIII.11) аналогично известному выражению, характеризующему свойства эрмитовости оператора $H_N^{\text{оп}}$ в квантовой механике, следует предположить, что формальный язык и аппарат, развитый в многочастичных задачах квантовой механики, могут быть использованы в статистической механике.

Осуществим теперь первую часть программы, намеченной во введении, а именно: получим формальное кинетическое уравнение для N -частичной функции распределения скоростей. Для этого удобно ввести оператор P_N , который переводит произвольную функцию в фазовом пространстве в среднее по пространству конфигураций:

$$P_N g_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\Omega^N} \int g_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r}. \quad (\text{VIII.12})$$

Этот интегральный оператор является проекционным, поскольку

$$P_N^2 = P_N, \quad P_N = P_N^+, \quad (\text{VIII.13})$$

что справедливо и для его дополнения

$$Q_N \equiv 1 - P_N, \quad Q_N^2 = Q_N, \quad Q_N = Q_N^+. \quad (\text{VIII.14})$$

Кроме того, сравнивая (VIII.12) с (VIII.2), мы видим, что с точностью до постоянного множителя Ω^{-N} оператор P_N выделяет из N -частичной функции распределения ρ_N интересующую нас часть (мы назовем ее «существенной» частью). Тогда $Q_N \rho_N = (1 - P_N) \rho_N$ — «несущественная» часть¹⁾.

Если теперь умножить уравнение Лиувилля (VIII.3) на P_N и Q_N , то мы получим два связанных уравнения для каждой из двух частей ρ_N ²⁾:

$$i\partial_t P_N \rho_N(t) = P_N L_N \rho_N(t) = P_N L_N P_N \rho_N(t) + P_N L_N Q_N \rho_N(t), \quad (\text{VIII.15a})$$

$$i\partial_t Q_N \rho_N(t) = Q_N L_N P_N \rho_N(t) + Q_N L_N Q_N \rho_N(t). \quad (\text{VIII.15b})$$

Чтобы исключить «несущественную» часть $Q_N \rho_N(t)$, отметим, что (VIII.15b) является неоднородным линейным уравнением относительно этой части со следующим формальным решением:

$$Q_N \rho_N(t) = \exp(-iQ_N L_N t) Q_N \rho_N(0) - \\ - i \int_0^t \exp(-iQ_N L_N \tau) Q_N L_N P_N \rho_N(t - \tau) d\tau. \quad (\text{VIII.16})$$

¹⁾ Определение «существенной» и «несущественной» частей зависит от решаемой задачи. Если мы изучаем $f_2, f_3, \dots, f_l$ (l конечное), определенная «существенная» часть информации может быть выделена также из «несущественной» части.

²⁾ Для сокращения записи мы опустили в ρ_N зависимость от $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$.

Справедливость полученного решения может быть доказана дифференцированием (VIII.16) по t и проверкой его правильности при $t = 0$.

Подставляя (VIII.16) в (VIII.15a), получим для «существенной» части ρ_N замкнутое уравнение, которое принимает наиболее простой вид, если использовать следующие свойства:

$$L_N^0 P_N = 0, \quad (\text{VIII.17})$$

$$P_N L_N P_N = 0, \quad (\text{VIII.18})$$

$$P_N L_N^0 = 0. \quad (\text{VIII.19})$$

Первое из этих соотношений является тривиальным следствием определений (VIII.5), (VIII.12), второе получается, если заметить, что в (VIII.6) парный потенциал $V(r)$ стремится к нулю, когда r стремится к бесконечности. И наконец, чтобы подтвердить справедливость (VIII.19), мы должны использовать допущение о подчинении функции распределения ρ_N , на которую действует оператор $P_N L_N^0$, периодическим граничным условиям (или условию обращения в нуль на границах объема). Тогда приходим к выражению

$$\begin{aligned} i\partial_t P_N \rho_N(t) &= P_N \lambda \delta L_N \exp(-iQ_N L_N t) Q_N \rho_N(0) - \\ &- i \int_0^t P_N \lambda \delta L_N \exp(-iQ_N L_N \tau) Q_N \lambda \delta L_N P_N \rho_N(t - \tau) d\tau, \end{aligned} \quad (\text{VIII.20})$$

которое с помощью определений (VIII.2), (VIII.12) может быть переписано в виде

$$\partial_t \varphi_N(\mathbf{v}; t) = - \int_0^t G_N(\mathbf{v}; \tau) \varphi_N(\mathbf{v}; t - \tau) d\tau + \mathcal{D}_N(\mathbf{v}; t | Q_N \rho_N(0)). \quad (\text{VIII.21})$$

Здесь оператор в пространстве скоростей G_N определяется выражением

$$G_N(\mathbf{v}; \tau) = P_N \lambda \delta L_N \exp(-iQ_N L_N \tau) Q_N \lambda \delta L_N, \quad (\text{VIII.22})$$

а $\mathcal{D}_N$ является следующей функцией, зависящей от начального значения только «несущественной» части:

$$\mathcal{D}_N(\mathbf{v}; t | Q_N \rho_N(0)) = \frac{1}{i} \Omega^N P_N \lambda \delta L_N \exp(-iQ_N L_N t) Q_N \rho_N(0). \quad (\text{VIII.23})$$

Уравнение (VIII.21) известно как *формальное кинетическое уравнение*¹⁾. Оно представляет собой формальное тождество для функции распределения скоростей φ_N в некоторой системе

¹⁾ См. Пригожин [71], Резибуа [72] и Цванциг [91].

из N частиц, взаимодействующих произвольным образом. Так как это уравнение является настолько общим и получить его так легко, то ясно, что вся сложность N -частичной задачи связана лишь с определением функций G_N и $\mathcal{D}_N$. Чтобы выделить любую практическую информацию из формального кинетического уравнения, мы должны провести детальный анализ указанных функций. Это, конечно, представляет трудную задачу, так как G_N и $\mathcal{D}_N$ включают оператор $\exp(-iQL_N t)$, который сам по себе весьма сложен.

Кроме того, мы уже знаем, что, хотя и корректное в общем, это кинетическое уравнение может быть «существенным» только для описания необратимых явлений в пределе $N \rightarrow \infty$. Поэтому, прежде чем попытаться интерпретировать это уравнение на данной стадии, мы предпочтем начать с исследования его поведения в термодинамическом пределе.

3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ

Чтобы продемонстрировать задачу, поставленную нахождением термодинамического предела для кинетического уравнения, и указать путь, приводящий к ее решению, рассмотрим зависимость от N и Ω ядра интегрального уравнения G_N , определенного (VIII.22). Ясно, что это определение имеет смысл для любого конечного значения N . Таким образом, для системы двух частиц (a и b) мы можем определить G_2 как

$$G_2 \equiv G_{ab}^{(2)}. \quad (\text{VIII.24})$$

Для системы из трех частиц запишем тогда

$$G_3 = G_{abc}^{(3)} + G_{ab}^{(2)} + G_{ac}^{(2)} + G_{bc}^{(2)}, \quad (\text{VIII.25})$$

где $G_{abc}^{(3)}$ определяется как часть ядра G_3 , которая включает одновременные столкновения трех частиц. Мы можем аналогично разложить G_4 , G_5 , ... и, наконец, G_N , записывая

$$\begin{aligned} G_N(\mathbf{v}; \tau) = & \sum_{b>a=1}^N G_{ab}^{(2)}(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b; \tau) + \\ & + \sum_{c>b>a=1}^N G_{abc}^{(3)}(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b, \mathbf{v}_c; \tau) + \dots + G_{1,2,\dots,N}^{(N)}(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N; \tau). \end{aligned} \quad (\text{VIII.26})$$

Таким образом, эти определения обеспечивают такой вид $G_{ab}^{(n)}$..., при котором n частиц явно проявляются в операторе взаимодействия $\delta L_N = \sum_{b>a=1}^n \delta L^{(ab)}$ [см. (VIII.22)]. Это позволяет без

особого труда оценить зависимость от N и Ω соответствующих вкладов в (VIII.26).

Начнем с первого члена

$$\sum_{b>a} G_{ab}^{(2)} \equiv P_N \lambda \delta L^{(ab)} \exp [-iQ_N (L_0^{(a)} + L_0^{(b)}) \tau] Q_N \lambda \delta L^{(ab)}. \quad (\text{VIII.27})$$

Суммирование проводится по $N(N-1)/2 \sim N^2$ парам частиц. С другой стороны [см. (VIII.12) и (VIII.6)], мы имеем интеграл

$$\frac{1}{\Omega^N} \int \delta L^{(ab)} \dots d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \sim \frac{r_0^3}{\Omega}. \quad (\text{VIII.28})$$

До тех пор пока частицы a и b находятся в области r_0 их взаимодействия, $\delta L^{(ab)}$ будет отлично от нуля. Следовательно, найдем

$$\sum_{b>a} G_{ab}^{(2)} \sim \frac{N^2}{\Omega} \sim nN. \quad (\text{VIII.29})$$

Аналогично получаем

$$\sum_{c>b>a} G_{abc}^{(3)} \sim \frac{N^3}{\Omega^2} \sim n^2 N, \quad (\text{VIII.30})$$

так как имеется примерно N^3 триплетов, а они должны взаимодействовать, порождая множитель $(r_0^3/\Omega)^2$.

Четырехчастичный член отличен от предыдущих. Теперь имеем два вида вкладов.

1. «Собственно» четырехчастичный член, в котором все четыре частицы взаимодействуют в некоторой области пространства порядка r_0^3 . Он ведет себя как

$$\left(\sum_{d>c>b>a} G_{abcd}^{(4)} \right)_{\text{«собственные»}} \sim N^4 \left(\frac{r_0^3}{\Omega} \right)^3 \sim n^3 N \quad (\text{VIII.31})$$

и снова дает вклад порядка N в термодинамический предел.

2. Пары бинарных событий, когда две частицы (скажем, a и b) взаимодействуют в некоторой области r_0^3 [что дает множитель (r_0^3/Ω)], в то время как оставшиеся частицы c и d взаимодействуют независимо в другой произвольной области пространства, порождая такой же множитель (r_0^3/Ω) . Таким образом, мы имеем вклад

$$\left(\sum_{d>c>b>a} G_{abcd}^{(4)} \right)_{\text{бинарные вклады}} \sim N^4 \left(\frac{r_0^3}{\Omega} \right)^2 \sim n^2 N^2, \quad (\text{VIII.32})$$

возрастающий теперь как N^2 , что соответствует бесконечному вкладу от этих членов в термодинамическом пределе!

Такое катастрофическое поведение сохраняется и тогда, когда мы рассматриваем другие члены ряда (VIII.26). Для $\sum_{\dots>b>a} G_{ab}^{(l)} \dots$ найдем, что (если l четное) его доля в данном члене, соответству-

ющая $l/2$ независимым бинарным вкладом, расходится как $N^l (r_0^3/\Omega)^{1/2} \sim n^{l/2} N^{l/2}$. Очевидно, что ряды (VIII.26) имеют сильно сингулярный характер в термодинамическом пределе.

Таким образом, мы попадаем в весьма затруднительное положение с нашим кинетическим уравнением. Либо мы берем его для конечной системы, и в каждом случае оно хорошо определено, но при этом мы ожидаем, что в этом случае уравнение не может служить основой для описания необратимого поведения. Либо мы должны перейти к термодинамическому пределу, но в этом случае уравнение определено плохо.

Возникающие трудности связаны с тем, что кинетическое уравнение описывает эволюцию во времени функции распределения скоростей всех N частиц в системе. Поэтому, описывая взаимодействие частиц, составляющих группу, мы учитываем взаимодействие частиц, произвольно удаленных друг от друга в пространстве. Число таких парных взаимодействий возрастает с ростом N . Однако такая трудность может исчезнуть, когда мы проинтегрируем по $(N - l)$ скоростям, чтобы получить уравнение для редуцированной функции распределения ϕ_l , в частности с $l = 1$. Действительно, на скорости определенной группы l частиц может повлиять только взаимодействие, в которое эти частицы дают вклад, независимо от того, что происходит в оставшемся большом объеме. Эти аргументы легко переложить на математический язык. Рассмотрим, например, случай с ϕ_1 . Когда кинетическое уравнение интегрируется по $v_2, \dots, v_N$ с учетом того, что

$$\int \delta L^{(ab)} \dots dv_a dv_b = 0 \quad (\text{VIII.33})$$

[это можно показать, используя определение (VIII.6) для δL^{ab}], мы видим, что

$$\int \sum_{b>a} G_{ab}^{(2)} \dots dv_2 \dots dv_N = \int \sum_{b=2}^N G_{1b}^{(2)} dv_2 \dots dv_N. \quad (\text{VIII.34})$$

Так как сумма ограничивается в этом случае $(N - 1) \sim N$ частицами b , развитая выше аргументация [см. (VIII.27)–(VIII.29)] приводит теперь к результату

$$\int \sum_{b>a} G_{ab}^{(2)} \dots dv_2 \dots dv_N \sim \frac{N}{\Omega} \sim n, \quad (\text{VIII.35})$$

который остается конечным в термодинамическом пределе. Аналогичным образом для трехчастичного вклада, включающего $G_{abc}^{(3)}$, и для «собственно» четырехчастичного члена получим теперь, что они ведут себя как n^2 и n^3 соответственно. Наконец, вклад (VIII.32), пропорциональный N^2 , дает теперь тождественный нуль,

так как лишь в одной из двух пар может содержаться частица с индексом 1. Для другой пары справедливо свойство (VIII.33).

Такой анализ, конечно, весьма схематичен [строгий анализ $\int G_N(\mathbf{v}; \tau) \dots d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N$ в термодинамическом пределе не может быть проведен], но мы надеемся, что с его помощью читатель поймет, почему, хотя формальное кинетическое уравнение не является математически хорошо определенным в термодинамическом пределе, уравнения, полученные из него для редуцированных функций распределения (путем интегрирования по большому числу скоростей), проявляют хорошо определенное поведение в термодинамическом пределе¹⁾. Сделаем вывод. Хотя функции $G_N(\mathbf{v}; \tau)$ и $\mathcal{D}_N(\mathbf{v}; t | Q_N \rho_N(0))$ не существуют, когда N и Ω стремятся к бесконечности, поведение функций

$$\lim_{\infty} \int G_N(\mathbf{v}; \tau) \varphi_N(\mathbf{v}; t - \tau) d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N, \quad (\text{VIII.36})$$

$$\lim_{\infty} \int \mathcal{D}_N(\mathbf{v}; t | Q_N \rho_N(0)) d\mathbf{v}_{l+1} \dots d\mathbf{v}_N \quad (\text{VIII.37})$$

тем не менее остается хорошим для любого конечного l ²⁾. Здесь $\lim$ указывает на то, что взят термодинамический предел (VII.68).

Из-за отсутствия строгого доказательства этих утверждений мы примем их как эвристические допущения.

4. ОБОБЩЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Анализ, проведенный в предыдущем разделе, указал путь получения уравнения, управляющего эволюцией во времени одночастичной функции распределения по скоростям φ_1 . Проинтегрируем формальное кинетическое уравнение (VIII.21) по $(N - 1)$ скоростям и возьмем затем термодинамический предел. В результате получим

$$\partial_t \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) = - \int \mathbb{B}(\mathbf{v}_1; t, \tau) d\tau + \mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t), \quad (\text{VIII.38})$$

¹⁾ Несмотря на эти математические трудности, формальное кинетическое уравнение широко изучено. Подчеркнем, что в термодинамическом пределе оно может быть использовано лишь для вычисления редуцированных величин. В частности, много замечательных формальных свойств кинетического уравнения обсуждалось Пригожиным и др. [70] и в ссылках, приведенных в указанной работе. Эти свойства не понадобятся для нашего элементарного и прагматического обсуждения кинетической теории жидкостей.

²⁾ Аргументы, выдвинутые для G_N , могут быть дословно перенесены на функцию $\mathcal{D}_N$.

где

$$B(v_1; t, \tau) = \lim_{\infty} \int G_N(v; t) \varphi_N(v; t - \tau) dv_2 \dots dv_N \quad (\text{VIII.39})$$

и

$$\mathcal{D}(v_1; t) = \lim_{\infty} \int \mathcal{D}_N(v; t | Q_N \rho_N(0)) dv_2 \dots dv_N. \quad (\text{VIII.40})$$

Этот формальный результат не удобен для работы, так как уравнение (VIII.38) не замкнуто. Оно связывает φ_1 с полной функцией распределения по скоростям. Предположим, однако, что справедливо следующее допущение (по крайней мере для больших N):

$$\varphi_N(v; t) = \prod_{a=1}^N \varphi_1(v_a; t). \quad (\text{VIII.41})$$

В этом случае приходим к так называемому *обобщенному кинетическому уравнению*

$$\partial_t \varphi_1(v_1; t) = - \int_0^t G(v_1; \tau | \varphi_1(t - \tau)) d\tau + \mathcal{D}(v_1; t). \quad (\text{VIII.42})$$

Здесь мы ввели нелинейный функционал от φ_1

$$G(v_1; \tau | \varphi_1(t)) = \lim_{\infty} \int G_N(v; \tau) \prod_{a=1}^N \varphi_1(v_a; t) dv_2 \dots dv_N. \quad (\text{VIII.43})$$

Уравнение (VIII.42) дает весьма общий (но формальный) ответ на вопрос об эволюции φ_1 . Это уравнение основывается на справедливости очень сильного допущения (VIII.41), которое мы исследуем в следующем разделе.

Примем пока условно обобщенное кинетическое уравнение и попытаемся прояснить его физический смысл, сравнивая его с уравнением Больцмана, в которое оно переходит в пределе разреженного газа (что показано в следующей главе). В однородной системе уравнение Больцмана имеет вид [см. (VI.74) и (VIII.1)]

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi_1(v_1; t) = n \int dv_2 \int \sigma(\chi; g) \times \\ \times g[\varphi_1(v'_1; t) \varphi_1(v'_2; t) - \varphi_1(v_1; t) \varphi_1(v_2; t)] d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{VIII.44})$$

Мы видим, что правые части как (VIII.42), так и (VIII.44) включают в себя нелинейную зависимость от одночастичной функции распределения φ_1 . Это указывает на естественную интерпретацию оператора G как обобщенного больцмановского оператора столкновений¹⁾. Однако имеется особенно существенное отличие

¹⁾ Так как функционал $G(v_1; \tau | \varphi_1(t))$ определяется для произвольной функции распределения, мы можем рассматривать величину $G = G(v_1; \tau | \dots)$ как *нелинейный оператор* в пространстве функций распределения.

обобщенного кинетического уравнения от уравнения Больцмана, а именно: хотя собственно зависимость от времени проявляется через больцмановское уравнение, сам оператор столкновений G связан с эволюцией во времени φ_1 и значениями этой функции в предшествующие моменты времени. Это и есть эффект *памяти*, или *немарковский эффект*, отражающий тот факт, что столкновения, обуславливающие изменение φ_1 , лежат в конечном временном интервале τ_c , предшествующем данному моменту времени t , причем, вообще говоря, он не исчезающе мал по сравнению с временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ функции распределения.

Это можно понять из следующих очень простых соображений размерности. Начнем с предела низкой плотности (или больцмановского предела). Оценим $\tau_{\text{рел}}$ таким же образом, как в (IV.191), а продолжительность бинарных столкновений как

$$\tau_c \approx \frac{r_0}{\langle v \rangle} \quad (\text{VIII.45})$$

(напомним, что r_0 — радиус взаимодействия, а $\langle v \rangle$ — средняя скорость). Мы видим, что

$$\frac{\tau_c}{\tau_{\text{рел}}} \approx nr_0^3 \quad (\text{VIII.46})$$

стремится к нулю, когда $n \rightarrow 0$, т. е. продолжительность столкновения становится исчезающе малой по сравнению с $\tau_{\text{рел}}$.

Если теперь увеличить плотность, то следует ожидать, что время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ будет изменяться прямо пропорционально безразмерному параметру nr_0^3 . Если мы удержим член порядка $\tau_{\text{рел}}$, то при этом необходимо соответственно учесть и то, что столкновения перестали быть мгновенными.

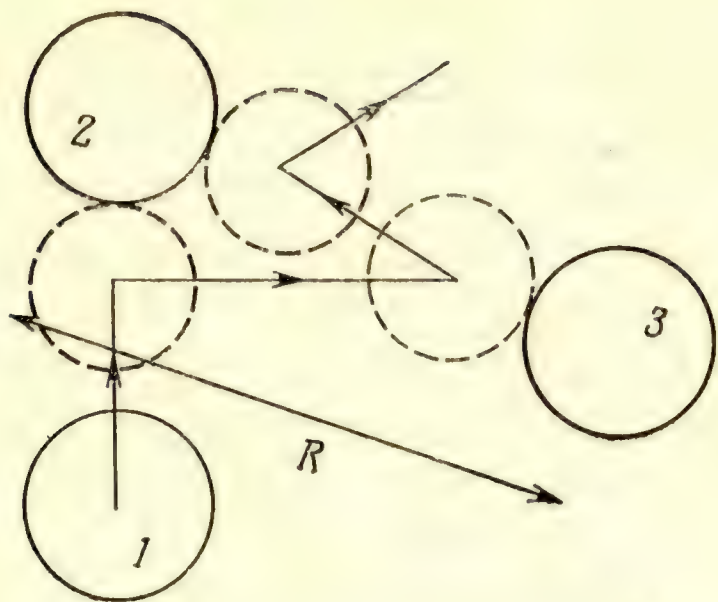
Для модели твердых шаров, для которой можно было бы надеяться применить столь простые идеи кинетики, оценка (VIII.45) явно ошибочна, так как двухчастичные столкновения мгновенны, $\tau_c = 0$! Чтобы разумно определить в этом случае время столкновения, мы должны рассмотреть более сложные события, такие, как трехчастичные столкновения, представленные на фиг. VIII.1. Здесь частица 1 три раза сталкивается с двумя частицами 2 и 3¹⁾. Продолжительность этого события порядка $\tau_c \approx R/\langle v \rangle$, где R — расстояние между частицами 2 и 3. Геометрические соображения накладывают на этот процесс определенные ограничения, и, для того чтобы частица 1 имела возможность еще раз провзаимодействовать с частицей 2, расстояние R должно быть порядка a ²⁾. Отсюда имеем следующую оценку:

$$\tau_c \approx \frac{a}{\langle v \rangle}, \quad (\text{VIII.47})$$

и приведенные выше аргументы можно переносить на модель твердых шаров, заменяя r_0 на a .

¹⁾ Как показано в гл. X, процесс, в котором частица 1 сталкивается с частицами 2 и 3, не взаимодействуя затем с частицей 2, представляет собой двухчастичные независимые столкновения и включен в уравнение Больцмана.

²⁾ Эти аргументы, перенесенные на количественную основу, оказываются более тонкими, чем они кажутся здесь.



Фиг. VIII.1. Типичное трехчастичное столкновение для твердых шаров.

Если немарковский характер обобщенного кинетического уравнения отражает конечную продолжительность столкновения, то понятно, почему такой эффект отсутствует в больцмановском пределе. В более общем случае мы ожидаем, что оператор G стремится к нулю, если характерное время порядка τ_c :

$$G(v_1; \tau | \varphi_1(t)) \rightarrow 0 \quad (\tau \gg \tau_c). \quad (\text{VIII.48a})$$

Это свойство должно выполняться по крайней мере в том случае, если скорость v_1 порядка $\langle v \rangle$ и функция распределения φ_1 не сильно отличается от распределения Максвелла.

Утверждение (VIII.48a) играет решающую роль в развитии теории, и поэтому следует приветствовать четкое доказательство этой гипотезы. Желательно было бы иметь относительно строгий вариант теории, в котором бы указывалось, как G стремится к нулю, например, такой вариант, для которого существовало бы ограничение на G следующего вида:

$$G(v_1; \tau | \varphi_1(t)) \leq A e^{-\tau/\tau_c} \quad (\tau \gg \tau_c). \quad (\text{VIII.48b})$$

К сожалению, формальное определение G [см. (VIII.43), (VIII.22)] настолько сложно, что невозможно получить подобный результат. Это указывает на то, что в общем случае условие типа (VIII.48b) некорректно и должно быть заменено степенным законом убывания. Последнее утверждение скорее основано на убеждении, чем является хорошо установленным фактом [см. гл. XII, разд. 6]. Тем не менее было бы удобно, если бы модельные вычисления дали возможность получить явное численное подтверждение нашего интуитивного понимания немарковских эффектов. Например, используя материал, который рассматривается в гл. IX, мы покажем в приложении E, что свойство (VIII.48a), а в этом случае и более строгое утверждение (VIII.48b), корректно для слабо взаимодействующего газа с экспоненциально убывающим взаимодействием. Это дает нам некоторую уверенность в том, что мы можем приступить к созданию теории, допуская справедливость (VIII.48a). Иногда мы даже будем принимать строгое неравенство (VIII.48b) в качестве рабочей гипотезы.

Продолжая наше сравнение обобщенного кинетического уравнения (VIII.42) и уравнения Больцмана (VIII.44), отметим, что второй член в (VIII.42), $\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t)$, не имеет эквивалента в уравнении Больцмана. В действительности этот член описывает эффект пространственной корреляции, которая существует между частицами в начальном состоянии. (Он отсутствует в больцмановском пределе, поскольку такая корреляция исчезающе мала в разреженном газе). Действительно, допустим, что пространственная корреляция отсутствует. Начальные условия тогда примут простой вид:

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = \frac{1}{\Omega^N} \varphi_N(\mathbf{v}; 0). \quad (\text{VIII.49})$$

Тогда по определению [см. (VIII.12), (VIII.23)]

$$Q_N \rho_N(0) = (1 - P_N) \rho_N(0) \equiv 0, \quad (\text{VIII.50})$$

т. е.

$$\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t) = 0. \quad (\text{VIII.51})$$

Чтобы оценить поведение $\mathcal{D}$ в общем случае, допустим, что при $t=0$ корреляции простираются на расстояния порядка радиуса взаимодействия r_0 (как это принято для равновесного случая; гл. VII, разд. 3.2). Корреляция между частицами ведет к их взаимному разбеганию со скоростью порядка $\langle v \rangle$. Таким образом, спустя время $\tau_c = r_0/\langle v \rangle$ они покидают область r_0 и не способны больше взаимодействовать между собой. Теперь формальная структура $\mathcal{D}$ [см. (VIII.23), (VIII.40)] указывает на то, что корреляция частиц может влиять на эволюцию во времени φ_1 только в том случае, если частицы взаимодействуют друг с другом [кроме того, это связано с наличием хотя бы одного множителя δL_N в (VIII.23)]. Поэтому мы предполагаем, что будет справедливо следующее свойство, аналогичное (VIII.48):

$$\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t) \rightarrow 0 \quad (t \gg \tau_c). \quad (\text{VIII.52})$$

Точнее, как в случае оператора столкновений G , для утверждения (VIII.52) не существует строгого доказательства, и в дальнейшем уверенность в справедливости этого допущения основывается на модельных вычислениях. В приложении Е устанавливается справедливость (VIII.52) в случае слабо взаимодействующего газа с экспоненциальным отталкиванием.

Подчеркнем, что аргументация, приводящая к этому допущению, базируется на существовании гладких корреляций, простирающихся на молекулярные расстояния. Эта концепция носит глубоко статистический характер и становится бессмысленной при рассмотрении одиночных механических систем. Точно так же вычисления для моделей в приложении Е основываются на гладкости N -частичной функции распределения ρ_N в момент времени $t=0$ [см. (Е. 20)]. Для одиночных систем (которые подчиняются

уравнению Лиувилля (VIII.15) с сингулярными начальными условиями $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$, откуда следует траектория типа δ -функции Дирака при $t > 0$) свойство (VIII.52) и его следствия неприменимы.

Чтобы закончить этот раздел, объясним, как данный подход позволяет разрешить известный парадокс *обратимости* (который вместе с парадоксом Пуанкаре вызывал наиболее резкую критику идей Больцмана и их обобщений)¹⁾. Этот парадокс гласит, что необратимость не может быть следствием законов механики (без каких-либо дополнительных предположений), поскольку эти законы инвариантны по отношению к обращению времени. Если заменить t на $-t$ и соответственно $\mathbf{v}_a$ на $-\mathbf{v}_a$ в уравнениях Гамильтона (VII.6), то эти уравнения не изменятся. Таким образом, если существует некоторое решение, приводящее к равновесию, то должно существовать также и «антирешение», выводящее систему из равновесия.

Различные приложения данного подхода, рассмотренные ниже, показывают, что необратимое поведение всегда связано с «забыванием» начальных корреляций согласно допущению (VIII.52). Однако ясно, что (VIII.52) не может быть справедливо для произвольных начальных условий. В нашей качественной аргументации, обосновывающей это уравнение, мы явно используем интуитивную идею о тенденции к разлетанию коррелированных частиц. Допустим теперь, что мы приняли такие начальные условия, при которых (VIII.52) справедливо. С течением времени в процессе динамической эволюции системы образуются новые корреляции, которые очень чувствительны к деталям движения каждой молекулы и распространяются на все большие и большие расстояния. Чтобы получить «антирешение», подобное рассмотренному в парадоксе обратимости, мы должны после прошествия произвольного времени t *точно* изменить на обратные значения скорости каждой частицы системы, сохраняя при этом их индивидуальную корреляцию. Это новое начальное состояние, которое, очевидно, невозможно реализовать практически²⁾, является сильно сингулярной функцией координат в фазовом пространстве, и оно естественно выпадает из класса начальных условий, для которых оправдана аргументация, приводящая к (VIII.52). При таких начальных условиях вклад $\mathcal{D}$ не становится равным нулю по прошествии времени τ_c , что и обеспечивает возвращение системы к своему начальному состоянию за время $2t$.

¹⁾ В качестве исторического введения см. Тер-Хаар [79], Браш [10] и цитируемую в этих работах литературу; см. также Балеску [4, 5].

²⁾ За исключением численных экспериментов; см. интересную работу Орбана и Беллеманса [64].

Хотя эта качественная картина подтверждается вычислениями на моделях ¹⁾, для установления ее истинности нам не хватает общей характеристики начальных условий, для которых (VIII.52) будет справедливо. Эмпирически наблюдается, что это свойство удовлетворяется во всех физически интересных ситуациях. В любом случае, как подчеркивалось в гл. VI, вопросы, связанные с начальными условиями, не могут вступать в противоречие с законами динамики. С этого момента мы предполагаем, что условие (VIII.52) выполняется.

5. ОБОБЩЕННЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ХАОС

Факторизация (VIII.41), которая играет решающую роль в получении осмысленного (т. е. замкнутого) кинетического уравнения для φ_1 , часто называется *обобщенной гипотезой молекулярного хаоса* по сравнению с предположением (IV.65). Эта терминология вводит в некоторое заблуждение, так как больцмановский хаос (*stosszahlansatz*) вводится при описании неоднородного состояния разреженного газа как локальное свойство системы, в то время как (VIII.41) используется для систем с произвольной плотностью, но пространственно однородных.

Очевидно, что утверждение

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) (?) \quad (\text{VIII.53})$$

не может быть корректным для всех плотностей, всех пространственных и временных масштабов. Однако можно ожидать, что для однородной системы допущение (VIII.41) справедливо в большинстве практически интересных ситуаций. Действительно, $\varphi_N(\mathbf{v}; t)$ является интегралом от ρ_N по всем пространственным координатам по полному объему системы Ω . Если корреляции между частицами распространяются только на конечные расстояния (как мы и допускали, получая оценку во временной шкале для убывания $\mathcal{D}(\mathbf{v}; t)$, разд. 4), вес этих коррелирующих конфигураций будет стремиться к нулю при $\Omega \rightarrow \infty$.

Кроме того, если допустить справедливость (VIII.41) в любой момент времени t_0 , то в слабом смысле можно показать (это будет сделано позже), что это свойство сохраняется и в оставшиеся моменты времени: *молекулярный хаос сохраняется*. Фактически сохранение молекулярного хаоса изучалось на моделях и привело к одному из немногих строгих результатов в неравновесной статистической механике. Действительно, Кац [48, 49] предло-

¹⁾ См. Балеску [4].

жил модельное кинетическое уравнение с двухчастичным марковским оператором столкновений

$$G_N(\mathbf{v}; \tau) = \sum_{b>a=1}^N W(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b) \delta(\tau) \quad (\text{VIII.54})$$

с соответствующим образом выбранными $W(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b)$. Кац показал, что для каждого начального распределения, удовлетворяющего условию

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \varphi_l(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t=0) = \prod_{a=1}^l \lim_{N \rightarrow \infty} \varphi_1(\mathbf{v}_a; t=0), \quad (\text{VIII.55})$$

аналогичное свойство сохраняется кинетическим уравнением и для $t > 0$ ¹⁾.

Здесь не место рассматривать детали доказательства Каца. Аналогичный результат, хотя и полученный значительно менее строгими методами, можно получить и в рамках нашего формализма²⁾. Чтобы дать набросок этого доказательства, вернемся к формальному выражению (VIII.26). Используя (VIII.39) и аналогичные свойства для членов высшего порядка, мы можем разложить $\mathbb{B}(\mathbf{v}_1; t, \tau)$ в следующий ряд [см. (VIII.39)]:

$$\begin{aligned} \mathbb{B}(\mathbf{v}_1; t, \tau) &= \lim_{\infty} \sum_{b \neq 1} \int G_{1b}^{(2)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b; \tau) \varphi_N(\mathbf{v}; t - \tau) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N + \\ &+ \lim_{\infty} \sum_{c > b \neq 1} \int G_{1bc}^{(3)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b, \mathbf{v}_c; \tau) \varphi_N(\mathbf{v}; t - \tau) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N + \dots = \\ &= \lim_{\infty} \sum_{b \neq 1} \int G_{1b}^{(2)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b; \tau) \varphi_2(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b; t - \tau) d\mathbf{v}_b + \\ &+ \lim_{\infty} \sum_{c > b \neq 1} \int G_{1bc}^{(3)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b, \mathbf{v}_c; \tau) \varphi_3(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_b, \mathbf{v}_c; t - \tau) d\mathbf{v}_b d\mathbf{v}_c + \dots \end{aligned} \quad (\text{VIII.56})$$

Теперь, по-видимому, разумно допустить, что даже для плотной жидкости этот ряд сходится. Мы ожидаем отсутствия существенного вклада от процессов столкновения, включающих «бесконечное» число частиц. Если это основополагающее допущение корректно, то из него следует, что можно получить обобщенное кинетическое уравнение, используя не (VIII.41), а лишь более слабое утверждение

$$\lim_{\infty} \varphi_l(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t) = \prod_{a=1}^l \lim_{\infty} \varphi_1(\mathbf{v}_a; t), \quad (\text{VIII.57})$$

справедливое для конечных l .

¹⁾ Конечно, модель Каца игнорирует трудности, связанные с микроскопически выведенным кинетическим уравнением, описывающим конечную систему.

²⁾ Вычисления взяты у Клевина [14].

Но если допустить, что выражение (VIII.57) корректно в момент $t = 0$, то оно применимо для $t > 0$ и в любой позднейший момент времени, так как нарушение равенства может произойти лишь вследствие взаимодействия между выделенными l частицами. Такое взаимодействие исчезающе мало в термодинамическом пределе (l и t остаются конечными) по сравнению с взаимодействием оставшихся $(N - l)$ частиц. Эти доводы могут быть перенесены на математическую основу путем изучения операторов $\mathbb{B}(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_l; t, \tau)$, определяемых аналогично (VIII.39) интегрированием ядра G_N по скоростям $\mathbf{v}_{l+1}, \dots, \mathbf{v}_N$ ($l > 1$).

6. МАРКОВСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ

Можно полагать, что обобщенное кинетическое уравнение (VIII.42) является наиболее общим уравнением, управляющим временной эволюцией одночастичной функции распределения по скоростям. Но все же оно является формальным, и в общем случае для величин G и $\mathcal{D}$ не существует явных выражений. Поэтому без дальнейшей аппроксимации из этого уравнения мало что можно получить. Например, вопрос существования H -теоремы (гл. IV, разд. 5.3) остается без ответа. Единственный результат, полученный в этом направлении, заключается в том, что максвелловское распределение (V.4) действительно является стационарным решением в пределе больших времен. Если это так, то должно выполняться предельное соотношение

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1^{\text{равн}}) d\tau = 0.$$

Однако доказательство даже такого слабого утверждения является далеко не тривиальным¹⁾.

Тем не менее обобщенное кинетическое уравнение играет важную роль по двум причинам. Во-первых, как показано в следующей главе, мы можем получить из него, взяв соответствующие пределы, важные уравнения, ранее вводимые эвристически для различных частных задач (например, уравнения Больцмана и Фоккера—Планка). Кроме того, часто можно получить первую поправку к этим уравнениям (например, так называемую *поправку Чо—Уленбека*, которая учитывает тройные столкновения в газе средней плотности).

Во-вторых, когда мы имеем дело с плотными системами, обобщенное кинетическое уравнение дает формальную структуру, которая наводит на мысль о разумности аппроксимаций, изучав-

¹⁾ См. Резибуа [72].

шихся в ч. А и Б. Эта точка зрения развивается в ч. Г в рамках теории линейного отклика.

Одна из трудностей, встречающаяся в приложениях обобщенного кинетического уравнения, связана с его немарковским характером. Эволюция во времени φ_1 зависит от значения этой функции в предшествующие моменты времени. Хотя это может приводить к интересным эффектам (см. модель, обсуждаемую в гл. XII, разд. 2), исчезновение эффекта памяти в больцмановском пределе указывает на то, что в определенных случаях законна замена уравнения (VIII.42) его *марковской аппроксимацией*. Чтобы увидеть, когда такая замена возможна, вернемся к разд. 4, в котором мы ввели продолжительность столкновения τ_c и время релаксации $\tau_{\text{рел}}$. Последнее является характеристическим временем убывания φ_1 , а первое идентифицируется с временным масштабом ядра G [см. (VIII.48)]. Предположим, что эти времена существенно различны и что

$$\tau_c \ll \tau_{\text{рел}}. \quad (\text{VIII.58})$$

В этом случае нас интересует кинетическое уравнение (VIII.42) для времен $t \gtrsim \tau_{\text{рел}}$ (иначе говоря, когда φ_1 не изменяется), а $\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t)$ [см. (VIII.52)] можно пренебречь. Кроме того, если G быстро стремится к нулю для времен, превышающих τ_c [как в (VIII.48б)], мы можем разложить φ_1 в ряд в точке t

$$\begin{aligned} \varphi_1(\mathbf{v}; t - \tau) &= \varphi_1(\mathbf{v}; t) - \tau \frac{\partial \varphi_1(\mathbf{v}; t)}{\partial t} + \dots = \\ &= \varphi_1(\mathbf{v}; t) \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{\tau}{\tau_{\text{рел}}} \right) \right] = \\ &= \varphi_1(\mathbf{v}; t) \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{\tau_c}{\tau_{\text{рел}}} \right) \right] \quad (\tau \lesssim \tau_c). \end{aligned} \quad (\text{VIII.59})$$

Здесь мы оценили $\partial_t \varphi_1$ как $(-\varphi_1/\tau_{\text{рел}})$ согласно определению времени релаксации. Подставляя этот результат в (VIII.42) и распространяя предел интегрирования до бесконечности (ошибкой в этом случае можно пренебречь), мы приходим к *марковскому кинетическому уравнению*

$$\partial_t \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) = \mathcal{C}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{\tau_c}{\tau_{\text{рел}}} \right) \right], \quad (\text{VIII.60})$$

где член, описывающий столкновения, определяется следующим образом:

$$\mathcal{C}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = - \int_0^\infty G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t)) d\tau, \quad (\text{VIII.61})$$

или

$$\mathcal{C}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int P_N \lambda \delta L_N \times \\ \times \exp[-i(1 - P_N) L_N \tau] (1 - P_N) \lambda \delta L_N \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \quad (\text{VIII.62})$$

[см. (VIII.14), (VIII.22), (VIII.43)]. В следующих главах мы столкнемся с ситуациями, в которых используется данная марковская форма кинетического уравнения.

За исключением тех случаев, когда вводится сильно обрезающая предельная процедура, при которой $\tau_c/\tau_{\text{рел}} \rightarrow 0$, обычно трудно точно указать условия, при которых уравнение (VIII.60) справедливо. В частности, подчеркнем, что допущение (VIII.52) может быть справедливым только при весьма специальных (но физически существенных) начальных условиях. Кроме того, мы допускаем, что ядро G достаточно быстро убывает при $\tau \gg \tau_c$. Это, конечно, верно, если справедливо условие (VIII.48б). К несчастью, как уже отмечалось, это исключительный случай, и марковскую аппроксимацию следует применять к описанию явлений релаксации с большой осторожностью. Тем не менее в гл. XII показывается, что марковский столкновительный член играет важную роль в стационарных явлениях переноса (независимо от справедливости допущения $\tau_c/\tau_{\text{рел}} \ll 1$). Таким образом, марковская аппроксимация оказывается центральным объектом исследования кинетической теории.

В заключение сделаем два замечания.

1. Возможно обобщить процедуру «марковизации» и получить формальные выражения для поправок более высокого порядка $(\tau_c/\tau_{\text{рел}})$, $(\tau_c/\tau)^2 \dots$. Однако сложно обосновать сходимость такой процедуры¹⁾.
2. В этой главе мы ограничились изучением кинетического поведения одночастичной функции распределения φ_1 . Однако известно (гл. VII, разд. 3.3), что в плотных системах некоторые наблюдаемые свойства системы зависят также и от двухчастичной функции распределения $f_2(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t)$, для которой необходимо иметь кинетическое уравнение. Такое уравнение может быть получено с помощью техники, аналогичной той, которая использовалась при выводе уравнения для φ_1 .

¹⁾ См. Пригожин [71], Резибуа [72].

IX

Простые приложения общей теории

1. ВВЕДЕНИЕ

Общая теория, введенная в предыдущей главе, послужит нам основой для изучения частных задач. Во-первых, желательно было бы еще раз вывести кинетические уравнения, которые ранее были предварительно получены для простых моделей (сильно разреженный газ и броуновское движение) с менее фундаментальной точки зрения. Во-вторых, хотелось бы рассмотреть более сложные случаи (например, плотный газ) или получить поправки к уже имеющимся кинетическим уравнениям (например, модификацию больцмановского уравнения в случае конечной плотности).

На вопросы первого типа можно ответить и в настоящей главе. Эти ответы известны. Однако вторая часть программы все еще находится в довольно ранней стадии развития, и она чрезвычайно сложна. Прежде всего она связана с техническими проблемами, которые мы не намерены излагать во всех подробностях. Однако появляются и более существенные трудности, обусловленные тем, что простые предельные случаи не соответствуют главным членам разложения в ряды. Мы дадим пример этого явления в следующей главе, где показано, что коэффициенты переноса не могут быть разложены по степеням плотности n . Эти коэффициенты не являются аналитическими функциями n при $n = 0$, поэтому последовательное вычисление поправок к больцмановскому решению бессмысленно и должно быть заменено более изощренными, менее систематическими методами.

В этой главе рассматриваются только «простые» задачи. В разд. 2 выводится уравнение Ландау, представляющее собой кинетическое уравнение для слабо взаимодействующего газа. Хотя это весьма нереалистическая модель, она представляет определенный интерес с педагогической точки зрения и играет важную роль в кинетической теории жидкостей, состоящих из классических зарядов. В разд. 3 рассматривается предельный

случай разреженного газа, т. е. уравнение Больцмана. И наконец, в разд. 4 описана микроскопическая теория броуновского движения (уравнение Фоккера—Планка).

2. УРАВНЕНИЕ ЛАНДАУ

Рассмотрим классический газ, описываемый гамильтонианом (VII.1). Мы хотим вывести кинетическое уравнение для случая очень слабого взаимодействия. В духе теории возмущений это сведется к разложению всех величин по степеням λ и удержанию только членов низших порядков.

Допуская, что потенциал всюду конечен и ограничен областью r_0 , мы предполагаем, что эта аппроксимация имеет смысл тогда, когда потенциальная энергия мала по сравнению с кинетической

$$\lambda V(0) \ll \frac{m \langle v \rangle^2}{2}. \quad (\text{IX.1})$$

Из соображений размерности видно, что это условие соответствует также случаю, когда основной вклад в траектории частиц вносит свободное движение (связанное с кинетической энергией H_N^0) и когда отклонения этих траекторий при типичных столкновениях малы.

Действительно, если изменение скорости при парном столкновении равно Δv , то мы получим малое отклонение, если

$$\Delta v \ll \langle v \rangle. \quad (\text{IX.2})$$

Можно оценить Δv , используя закон Ньютона:

$$\Delta v = \frac{F}{m} \Delta t, \quad (\text{IX.3})$$

где величина силы F имеет порядок

$$F = \left| \frac{\partial \lambda V(r)}{\partial r} \right| \approx \frac{\lambda V(0)}{r_0}, \quad (\text{IX.4})$$

тогда как Δt порядка τ_c — продолжительности столкновения. Вспоминая, что $\tau_c \approx r_0 / \langle v \rangle$, и подставляя эти оценки в (IX.2), мы действительно вернемся к условию (IX.1).

Конечно, соображения размерности имеют смысл только для гладких и финитных потенциалов и не применимы к реальной нейтральной классической жидкости, в которой существует сильное отталкивание на малых расстояниях, приводящее к большим отклонениям траекторий.

Поэтому уравнение Ландау связано с весьма нереалистической моделью, и мы выводим его здесь главным образом из педагогических и исторических соображений. Однако в одной ситуации

оно играет важную роль. Это случай плотной плазмы — жидкости заряженных частиц, взаимодействующих через слабые дальнотдействующие кулоновские силы. Так как силы являются дальнотдействующими, столкновения наиболее эффективны на больших расстояниях, где потенциал слаб. Однако возникает новая трудность — разложение в ряд по возмущениям расходится, поскольку становится существенным многочастичный эффект, приводящий к экранированию кулоновского потенциала на больших расстояниях. Балеску, Ленард и Гернси показали, каким образом этот коллективный эффект должен быть включен в рамки уравнения Ландау. Получившееся кинетическое уравнение играет важную роль в физике плазмы ¹⁾.

Чтобы получить уравнение Ландау, мы начнем с марковской аппроксимации (VIII.60) — (VIII.62) обобщенного кинетического уравнения. Такой марковский вид уравнения появляется в пределе слабого взаимодействия, потому что, даже если продолжительность столкновения $\tau_c \approx r_0/\langle v \rangle$ не зависит от λ , время релаксации $\tau_{\text{рел}}^L$ (индекс L от Ландау) стремится к бесконечности как λ^{-2} , когда $\lambda \rightarrow 0$, так как столкновительный член (VIII.62) является (по крайней мере) пропорциональным λ^2 , а $\tau_{\text{рел}}^L$ можно оценить, записывая $\partial_t \varphi_1 \equiv \mathcal{C} \sim \lambda^2 \approx -\varphi_1/\tau_{\text{рел}}^L$. Как показано в конце гл. VIII, кинетическое уравнение стремится к своему марковскому виду, когда $\tau_c/\tau_{\text{рел}} \rightarrow 0$.

Допустим, таким образом, что столкновительный член можно разложить по степеням λ вблизи точки $\lambda = 0$. Тогда запишем

$$\mathcal{C}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = \lambda^2 \mathcal{C}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) + \mathcal{O}(\lambda^3), \quad (\text{IX.5})$$

где $\mathcal{C}^{(\lambda^2)}$ получается заменой L_N его «невозмущенным» ($\lambda = 0$) выражением L_N^0 в экспоненте. Вспоминая, что $P_N \delta L_N P_N = P_N L_N^0 = L_N^0 P_N = 0$ [см. (VIII.17) — (VIII.19)], найдем, что проекционные операторы, возникающие в комбинации $(1 - P_N)$, взаимно уничтожаются. Отсюда получим результат

$$\begin{aligned} \mathcal{C}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & - \int_0^\infty dt \lim_{\infty} \int P_N \delta L_N e^{-i L_N^0 \tau} \delta L_N \times \\ & \times \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{IX.6})$$

Здесь и далее полезно работать в фурье-пространстве. Для любой функции или оператора $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, определенных на N -частичном

¹⁾ См. Балеску [4].

фазовом пространстве, введем следующее преобразование Фурье:

$$(\mathfrak{F} | \hat{A}(\mathbf{v}) | \mathfrak{F}) \equiv \frac{1}{\Omega^N} \int \exp \left(-i \sum_{a=1}^N \mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_a \right) \times \\ \times \hat{A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \exp \left(i \sum_{b=1}^N \mathbf{k}'_b \cdot \mathbf{r}_b \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (\text{IX.7})$$

где мы использовали сокращение $\mathfrak{F} \equiv \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$.

Предполагая, как обычно, наличие периодических граничных условий для куба объемом Ω , получим для волнового числа $\mathbf{k}_a$ (и $\mathbf{k}'_b$) набор дискретных значений

$$\mathbf{k}_a = \frac{2\pi}{\Omega^{1/3}} \mathbf{n}_a, \quad (\text{IX.8})$$

где $\mathbf{n}_a$ — трехмерный вектор с целочисленными компонентами. В термодинамическом пределе (когда $\Omega \rightarrow 0$) дискретный набор (IX.8) переходит в континуум, а каждая сумма по этому набору в соответствующий интеграл

$$\sum_{\mathbf{k}_a} \rightarrow \frac{\Omega}{8\pi^3} \int d\mathbf{k}_a. \quad (\text{IX.9})$$

Величины $(\mathfrak{F} | \hat{A}(\mathbf{v}) | \mathfrak{F}')$ очень напоминают матричные элементы в квантовомеханическом гильбертовом пространстве. В частности, как там, так и здесь используются правила матричного умножения

$$(\mathfrak{F} | \hat{A}(\mathbf{v}) \hat{B}(\mathbf{v}) | \mathfrak{F}') \equiv \sum_{\mathfrak{F}''} (\mathfrak{F} | \hat{A}(\mathbf{v}) | \mathfrak{F}'') (\mathfrak{F}'' | \hat{B}(\mathbf{v}) | \mathfrak{F}'). \quad (\text{IX.10})$$

Язык фурье-пространства имеет ряд преимуществ. Например, из определения (VIII.12) и (IX.7) мы сразу видим, что

$$P_N \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = (0 | \hat{A}(\mathbf{v}) | 0), \quad (\text{IX.11})$$

т. е. использование проекционного оператора P_N — это то же самое, что взятие диагонального матричного элемента по вектору «вакуума»

$$|0\rangle \equiv |\mathbf{k}_1 = 0, \mathbf{k}_2 = 0, \dots, \mathbf{k}_N = 0\rangle. \quad (\text{IX.12})$$

Кроме того, матричные элементы операторов L_N^0 и δL_N легко вычисляются из определений (VIII.5), (VIII.6), и мы получаем

$$(\mathfrak{F} | L_N^0 | \mathfrak{F}') = \left(\sum_{a=1}^N \mathbf{k}_a \cdot \mathbf{v}_a \right) \prod_{b=1}^N \delta_{\mathbf{k}_b, \mathbf{k}'_b} \quad (\text{IX.13})$$

и

$$(\mathfrak{F} | \delta L_N | \mathfrak{F}') = \sum_{b>a=1}^N (\mathfrak{F} | \delta L^{(ab)} | \mathfrak{F}'). \quad (\text{IX.14})$$

Здесь

$$(\mathfrak{F} | \delta L^{(ab)} | \mathfrak{F}') = -\frac{1}{\Omega} (k_a - k'_a) V_{k_a - k'_a} \frac{1}{m} \times \\ \times \left(\frac{\partial}{\partial v_a} - \frac{\partial}{\partial v_b} \right) \delta_{k_a + k_b, k'_a + k'_b} \prod_{c \neq a, b} \delta_{k_c, k'_c}, \quad (\text{IX.15})$$

где V_k — фурье-образ взаимодействия

$$V_k = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V(r) d\mathbf{r}. \quad (\text{IX.16})$$

(Фактически в силу сферической симметрии потенциал V_k зависит лишь от модуля $\mathbf{k}$.) В этих выражениях мы использовали известное представление δ -функции Кронекера

$$\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (\text{IX.17})$$

Из (IX.13) — (IX.15) видно, что оператор L_N^0 диагонален в фурье-пространстве. Его матричные элементы равны нулю для всех $\mathbf{k}$, кроме $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}'_a$ (для любого $a = 1 \dots N$). Что касается δL_N , то это оператор «почти» диагональный. Лишь два волновых вектора, связанных с двумя взаимодействующими частицами, могут в нем изменяться. Отметим также, что в результате трансляционной инвариантности системы все матричные элементы содержат δ -функцию Кронекера, выражающую закон сохранения суммы волновых векторов:

$$\sum_a \mathbf{k}_a = \sum_a \mathbf{k}'_a. \quad (\text{IX.18})$$

Так как при вычислении столкновительного члена (VIII.62) нас интересуют матричные «вакуумные» элементы и так как недиагональные матричные элементы δL_N малы, мы обычно имеем дело с промежуточными состояниями [в произведениях типа (IX.10)], в которых лишь несколько волновых чисел отличны от нуля. Поэтому договоримся о следующих упрощениях: для векторов $|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\rangle$ мы будем писать только волновые векторы, отличные от нуля, указывая номер частицы индексом. Например, для состояния, в котором $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_{24} = -\mathbf{k}$, а все другие волновые векторы равны нулю, мы вместо $|0, 0, \mathbf{k}, \dots, -\mathbf{k}, 0, \dots, 0\rangle$ напомним просто $|\mathbf{k}_3, -\mathbf{k}_{24}\rangle$.

Применим теперь эти определения и обозначения к (IX.6). Напомним, во-первых, что мы изучаем редуцированные функции распределения. Та же самая аргументация, которая привела нас к (VIII.34), в данном случае означает, что

$$\int \sum_{b>a} \delta L^{(ab)} \dots dv_2 \dots dv_N = \int \sum_{b=2}^N \delta L^{1b} \dots dv_2 \dots dv_N. \quad (\text{IX.19})$$

Таким образом, из δL_N сохраняются только те члены, которые включают в себя частицу 1, и мы приходим к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int \sum_{b=2}^N \sum_{\mathbf{k}} (0 | \delta L^{(1b)} | \mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_b) \times \\ & \times \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_b) \tau] \times \\ & \times (\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_b | \delta L^{(1b)} | 0) \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{IX.20})$$

Теперь все частицы $b = 2, \dots, N$ играют одинаковую роль и их координаты и скорости равноправны. Поэтому сумма по b дает $(N - 1) \simeq N$ одинаковых членов, таких, как, скажем, член с $b = 2$. Интеграл по $\mathbf{v}_3 \dots \mathbf{v}_N$ берется тогда тривиально, так как φ_1 — нормирована:

$$\int \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_a = 1. \quad (\text{IX.21})$$

Перейдем в конце вычислений к термодинамическому пределу, используя (IX.9). Применяя выражение (IX.15) для матричных элементов $\delta L^{(1b)}$, получим

$$\begin{aligned} \mathcal{C}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_2(t)) = & \frac{n}{8\pi^3 m^2} \int_0^\infty d\tau \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{k} V_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \times \\ & \times e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} \tau} \mathbf{k} V_{\mathbf{k}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right) \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) d\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (\text{IX.22})$$

где $\mathbf{v}_{12} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$.

В (IX.22) интеграл по τ не может быть взят раньше интегралов по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{v}_2$. Однако, если функция от τ получена после интегрирования по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{v}_2$, допускающим интегрирование, т. е. в том случае, если (IX.22) вообще имеет смысл, мы можем ввести фактор, обеспечивающий сходимость, заменяя $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} \tau)$ на $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} \tau - \varepsilon \tau)$, причем ε устремляется к 0_+ в конце вычислений. В этом случае интеграл по времени можно взять в первую очередь. Такой математический прием может быть строго обоснован с помощью метода преобразования Лапласа, коротко описанного в приложении Е. С более интуитивной точки зрения сделанные предположения будут верны, если применить наши соображения о сосредоточенности интеграла по времени от G на временах порядка продолжительности столкновений τ_c . На таких коротких временах фактор сходимости $e^{-\varepsilon \tau}$ не будет изменять значения интеграла при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Интеграл

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_0^{\infty} e^{-ix\tau - \varepsilon\tau} d\tau = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{ix + \varepsilon} = \pi\delta_-(x) \quad (\text{IX.23})$$

известен как «функция» $\delta_-(x)$ (умноженная на π). Она является обобщенной функцией и имеет смысл только при интегрировании по x .

Имеем ¹⁾

$$\pi\delta_-(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} - i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{IX.24})$$

или

$$\pi\delta_-(x) = \pi\delta(x) - i\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right), \quad (\text{IX.25})$$

где $\delta(x)$ — функция Дирака [см. (I.52)], а *главное значение* $\mathcal{P}(1/x)$ определяется следующим образом: для любой гладкой функции f

$$\int_{-a}^{+b} \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) f(x) dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \left[\int_{-a}^{-\varepsilon} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\varepsilon}^{+b} \frac{f(x)}{x} dx \right], \quad (\text{IX.26})$$

a и b — произвольные положительные вещественные числа. Подставляя (IX.23), (IX.24) в (IX.22), мы видим, что главное значение не дает вклада в интеграл, так как подынтегральное выражение оказывается нечетным при изменении знака переменной интегрирования $\mathbf{k}$. Таким образом, у нас остается (вещественный) вклад δ -функции Дирака, который и дает окончательный результат — *кинетическое уравнение Ландау*

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) = \frac{\lambda^2 m}{8\pi^3 m^2} \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{k} V_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \pi\delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12}) \mathbf{k} V_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right) \times \\ \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{IX.27})$$

Это уравнение является одним из простейших кинетических уравнений неравновесной статистической механики. Сравнивая его с (II.44), мы видим, что столкновительные члены Ландау и Фоккера—Планка очень похожи. Однако первый из них представляет собой нелинейный функционал от функции распределения φ_1 и зависит от скорости $\mathbf{v}$ более сложным образом.

Мы не будем подробно останавливаться на исследовании свойств уравнения Ландау. Действительно, кроме того важного факта, что оно удовлетворяет H -теореме, так же как и уравнение Больцмана (гл. V, разд. 5.3), о нем ничего больше не известно.

¹⁾ Это можно найти в любом современном учебнике математики; см., например, Деннери и Крживицки [19].

Даже в своем линеаризованном варианте, получаемом при записи решения в виде $\varphi_1 = \varphi_1^{\text{равн}} + \delta\varphi_1$ и сохранении в уравнении лишь линейного по $\delta\varphi_1$ члена, оно обладает сложными спектральными свойствами, так что его решение столь же сложно, как и решение линеаризованного уравнения Больцмана в случае сильно убывающего потенциала.

Важнее то, что приведенный вывод H -теоремы не говорит нам ничего нового, поскольку уравнение Ландау является не чем иным, как следствием уравнения Больцмана для случая слабого взаимодействия (или рассеяния). Это и послужило основой для оригинального вывода Ландау и формально доказывается в разд. 2, где мы еще раз выводим уравнение Больцмана. На первый взгляд это может показаться странным, так как в настоящих расчетах мы не предполагали, что плотность низка. Однако допущения, на которых базируется уравнение Больцмана, применимы также и в нашем случае (см. гл. IX, разд. 4).

1. Ограничиваясь вкладами порядка λ^2 , мы должны учитывать только *парные столкновения*, что следует из квадратичной зависимости по φ_1 и из того, что перед столкновительным членом стоит множитель n .
2. Столкновения рассматриваются как мгновенные, что приводит к марковской аппроксимации.

Чтобы пояснить эту точку зрения, вспомним, что время релаксации в больцмановском пределе оценивается как [см. (IV.191)]

$$\tau_{\text{рел}} \approx (nr_0^2 \langle v \rangle)^{-1} \quad (\text{IX.28})$$

и является средним временем между двумя последовательными актами соударения, поскольку жесткие соударения весьма эффективно приводят систему в состояние термического равновесия. С другой стороны, в пределе слабого взаимодействия каждое столкновение приводит лишь к малым изменениям в траектории, и для релаксации системы необходимо, чтобы произошло много соударений. Записывая, как обычно, $\partial_t \varphi_1 \approx -\varphi_1 / \tau_{\text{рел}}^L$ для получения оценки времени релаксации $\tau_{\text{рел}}^L$ в аппроксимации Ландау и положив в столкновительном члене (IX.27)

$$\begin{aligned} v_1 &\approx v_2 \approx \langle v \rangle, \\ |\mathbf{k}| &\approx r_0^{-1}, \\ V_k &\approx r_0^3 V(0), \end{aligned} \quad (\text{IX.29})$$

мы приходим к

$$\tau_{\text{рел}}^L = E^{-1} \tau_{\text{рел}}, \quad (\text{IX.30})$$

где «эффективность» столкновения E определяется как

$$E \approx \left(\frac{\lambda V(0)}{m \langle v \rangle^2 / 2} \right)^2 \approx \left(\frac{\Delta v}{\langle v \rangle} \right)^2. \quad (\text{IX.31})$$

Как и ожидалось, в пределе слабого взаимодействия время между двумя столкновениями остается таким же, как и в уравнении Больцмана, но время релаксации $\tau_{\text{рел}}^L$ стремится к бесконечности как λ^{-2} , так как $\epsilon \rightarrow 0$.

3. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Теперь мы займемся случаем разреженного газа, в котором потенциал взаимодействия произволен, но его плотность стремится к нулю: $nr_0^3 \rightarrow 0$. Мы хотим показать, что обобщенное кинетическое уравнение переходит в уравнение Больцмана для однородной системы, т. е. в (VIII.44).

Кроме того, в нашем случае следует ожидать, что продолжительность столкновения $\tau_c \approx r_0/\langle v \rangle$ будет много меньше времени релаксации $\tau_{\text{рел}} \approx (r_0^2 n \langle v \rangle)^{-1}$, так как $\tau_c/\tau_{\text{рел}}$ в точности равно nr_0^3 . Поэтому мы можем начать с марковской аппроксимации (VIII.60)—(VIII.62), в которой мы хотим оставить низший порядок по n . Мы уже рассматривали зависимость кинетического уравнения от плотности в гл. VIII, разд. 3. Вводя вклады, полученные из (VIII.26), (VIII.35), (VIII.43), (VIII.61), получим

$$\partial_t \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) = n \mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) + \mathcal{O}(n^2), \quad (\text{IX.32})$$

где

$$\begin{aligned} n \mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \sum_{b=2}^N \int P_N \lambda \delta L^{(1b)} \exp[-i(1 - P_N) L^{(1b)} \tau] \times \\ & \times (1 - P_N) \lambda \delta L^{(1b)} \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{IX.33})$$

В экспоненте появляется полный двухчастичный оператор Лиувилля $L^{(1b)} = L_0^{(1)} + L_0^{(b)} + \lambda \delta L^{(1b)}$. Как и в случае слабого взаимодействия, можно упростить это выражение с учетом следующих замечаний:

1. Так как все частицы b играют одинаковую роль в интеграле, мы имеем $(N - 1) \simeq N$ идентичных членов, таких, как, скажем, член с $b = 2$.
2. Тогда интегралы по $\mathbf{v}_3 \dots \mathbf{v}_N$ тривиальны и равны 1 [см. (IX.21)].
3. Оба множителя $(1 - P_N)$ могут быть опущены. В случае модели Ландау они взаимно уничтожаются. Здесь, однако, они становятся пренебрежимо малыми только в термодинамическом пределе. Чтобы показать это, заметим сначала, что в (IX.23) входит лишь относительное расстояние между двумя частицами 1

и 2 (через $\delta L^{(12)}$). В этом случае естественно использовать вместо $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ координаты

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

$$\mathbf{V}_G = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2}, \quad \mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (\text{IX.34})$$

Тогда двухчастичный оператор Лиувилля примет вид [см. (VIII.5), (VIII.6)]

$$L_0^{(1)} + L_0^{(2)} = i\mathbf{V}_G \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - i\mathbf{g} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, \quad (\text{IX.35})$$

$$\delta L^{(12)} = 2 \frac{i}{m} \frac{\partial V(r)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}} \quad (\text{IX.36})$$

[первый член в правой части (IX.35) не будет давать вклад в уравнение, так как мы имеем дело с однородной системой].

Тогда действие оператора $P_N \delta L^{(12)}$ на любую не зависящую от Ω функцию $f(\mathbf{r}, \mathbf{g}, \mathbf{V}_G)$ даст

$$P_N \delta L^{(12)} f(\mathbf{r}, \mathbf{g}, \mathbf{V}_G) \equiv \frac{1}{\Omega^2} \int d\mathbf{R} \int \frac{2i}{m} \frac{\partial V(r)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}} f(\mathbf{r}, \mathbf{g}, \mathbf{V}_G) d\mathbf{r} =$$

$$= \mathcal{O}\left(\frac{r_0^3}{\Omega}\right) \xrightarrow{\Omega \rightarrow \infty} 0, \quad (\text{IX.37})$$

так как интеграл по $\mathbf{R}$ дает Ω , в то время как интеграл по $\mathbf{r}$ обрезается на расстояниях порядка радиуса сил взаимодействия. Следовательно, член с $P_N \delta L^{(12)}$ пренебрежимо мал по сравнению с собственно $\delta L^{(12)}$. Конечно, из этого не следует, что член $P_N \delta L^{(12)}$ всегда пренебрежимо мал — тогда (IX.33) обращалось бы в тождественный нуль! Однако множитель Ω^{-1} из (IX.37) компенсируется множителем N , появляющимся при суммировании по частицам b . Это является (тривиальным) примером опасности компактных формальных методов, используемых в этой части книги.

Столкновительный член (IX.33) примет теперь в термодинамическом пределе вид

$$n\mathcal{E}_{-}^{(1)}(\mathbf{v} | \varphi_1(t)) = -n \int_0^\infty d\tau \int d\mathbf{v}_2 \int \lambda \delta L^{(12)} e^{-iL^{(12)}\tau} \times$$

$$\times L^{(12)} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) d\mathbf{r}. \quad (\text{IX.38})$$

Второй оператор $\lambda \delta L^{(12)}$ заменен полным оператором Лиувилля $L^{(12)}$, так как $L_0^{(1)}$ и $L_0^{(2)}$ дают нуль при действии на пространственно независимую функцию

$$(L_0^{(1)} + L_0^{(2)}) \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \equiv 0. \quad (\text{IX.39})$$

Заметим, что оператор столкновений (IX.33) отличается от (IX.6) только заменой оператора $L^{(1b)}$ в экспоненте на его значение при $\lambda = 0$. Как было указано в предыдущем разделе, оператор столкновений Ландау является аппроксимацией больцмановского оператора в случае слабого взаимодействия.

Чтобы показать, что (IX.38) идентично правой части уравнения Больцмана (VIII.44), проведем ряд формальных преобразований. Отбрасывая математические тонкости, допустим, что мы можем в первом приближении оценить интегралы эволюции во времени как

$$\int_0^\infty e^{-iL^{(12)}\tau} L^{(12)} d\tau = \int_0^\infty i \frac{\partial}{\partial \tau} e^{-iL^{(12)}\tau} d\tau = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} i (e^{-iL^{(12)}T_1} - 1); \quad (\text{IX.40})$$

получим

$$n\mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = -in \int d\mathbf{v}_2 \int \lambda \delta L^{(12)} \lim_{T_1 \rightarrow \infty} e^{-iL^{(12)}T_1} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) d\mathbf{r}. \quad (\text{IX.41})$$

Член (-1) в (IX.40) исчезает, так как интеграл по $\mathbf{r}$ от $\delta L^{(12)}$ равен нулю¹⁾. Предположим теперь, что с (IX.41) можно обращаться так, как если бы потенциал взаимодействия $V(r)$ имел строго ограниченный радиус действия $r_{\text{макс}}$. Более точно, замечая, что оператор $\delta L^{(12)}$ включает силу $-dV(r)/dr$, запишем

$$\int \delta L^{(12)} \dots d\mathbf{r} = \lim_{r_{\text{макс}} \rightarrow \infty} \int \delta L^{(12)} \dots d\mathbf{r} \quad (\text{IX.42})$$

и в самом конце вычислений возьмем предел. Тогда $\lambda \delta L^{(12)}$ можно заменить на $(-L_0^{(1)} - L_0^{(2)})$, так как если r меньше, чем $r_{\text{макс}}$, мы имеем

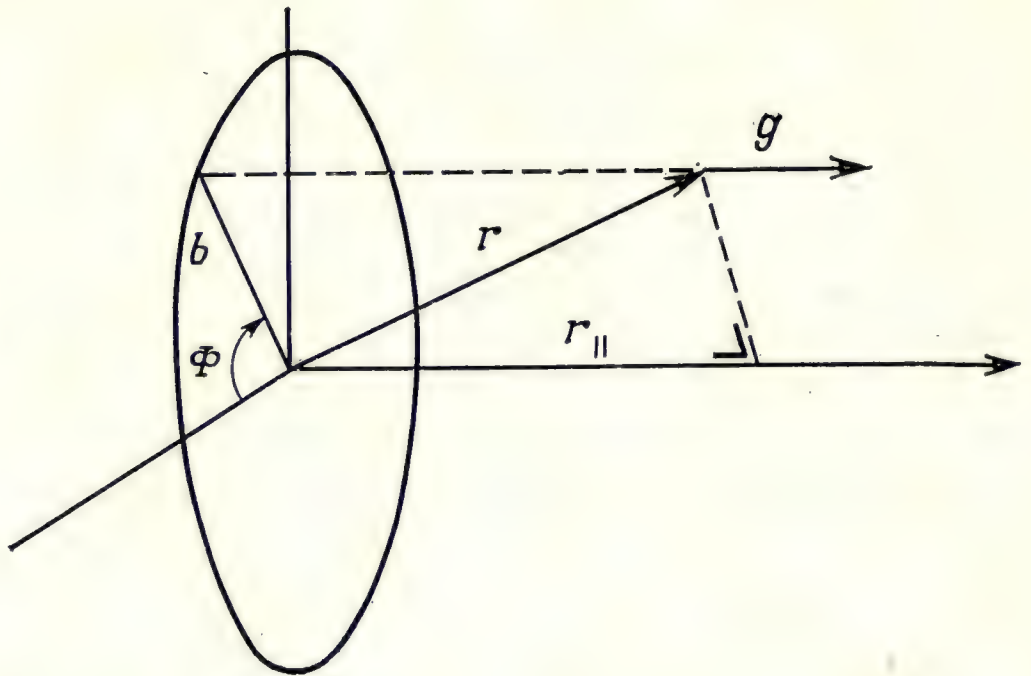
$$\begin{aligned} & \lim_{T_1 \rightarrow \infty} (L_0^{(1)} + L_0^{(2)} + \lambda \delta L^{(12)}) e^{-iL^{(12)}T_1} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \equiv \\ & \equiv \lim_{T_1 \rightarrow \infty} e^{-iL^{(12)}T_1} (L_0^{(1)} + L_0^{(2)} + \lambda \delta L^{(12)}) \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_2(\mathbf{v}_2; t) \equiv \\ & \equiv \lim_{T_1 \rightarrow \infty} e^{-iL^{(12)}T_1} \lambda \delta L^{(12)} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_2(\mathbf{v}_2; t) = 0. \end{aligned} \quad (\text{IX.43})$$

Чтобы оценить эту величину, мы использовали тот факт, что любой оператор коммутирует с экспонентой от этого же оператора, и использовали (IX.39). Окончательно, вспомнив (VII.31), находим, что

$$e^{-iL^{(12)}T_1} f(\mathbf{r}, \mathbf{g}, \mathbf{V}_G) = f(\mathbf{r}_{-T_1}(\mathbf{r}, \mathbf{g}), \mathbf{g}_{-T_1}(\mathbf{r}, \mathbf{g}), \mathbf{V}_G). \quad (\text{IX.44})$$

¹⁾ Поскольку [см. (VIII.18)] $P_N \delta L^{(12)} P_N = 0$.

Фиг. IX.1. Система координат, использованная в (IX.47).



Тогда становится ясно, что если r меньше $r_{\text{макс}}$, расстояние между частицами r_{-T_1} во время $-T_1$ безгранично возрастает, когда мы проводим обратную траекторию во времени (устремляя $T_1 \rightarrow \infty$). Частицы в этом случае выходят из области действия потенциала, и $\delta L^{(12)}$ обращается в нуль.

Таким образом, используя опять (VII.31), так же как и (IX.31), получим для оператора столкновений выражение

$$\mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v} | \varphi_1(t)) = i \int d\mathbf{v}_2 \int (L_0^{(1)} + L_0^{(2)}) \lim_{T_1 \rightarrow \infty} e^{-iL^{(12)}T_1} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \times \\ \times \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) d\mathbf{r} = \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{g} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi_1(\mathbf{v}'; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2'; t) d\mathbf{r}, \quad (\text{IX.45})$$

где $\mathbf{v}_1'$ и $\mathbf{v}_2'$ — скорости частиц во время $T_1 \rightarrow \infty$ в том случае, если в момент времени $T_1 = 0$ они имели координаты $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ и скорости $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$. Например,

$$\mathbf{v}_1' = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \mathbf{v}_1, T_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}). \quad (\text{IX.46})$$

Остается проинтегрировать по $\mathbf{r}$, используя цилиндрическую систему координат, в которой ось цилиндра направлена параллельно $\mathbf{g}$ (фиг. IX.1) [см. также фиг. (IV.1) и (IV.2)]. Тогда $\mathcal{C}^{(1)}$ примет вид

$$\mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = \int d\mathbf{v}_2 \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\Phi \int_{-\infty}^{+\infty} g \frac{\partial}{\partial r_{\parallel}} \varphi_1(\mathbf{v}_1'; t) \times \\ \times \varphi_1(\mathbf{v}_2'; t) dr_{\parallel} = \int d\mathbf{v}_2 \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} g [\varphi_1(\mathbf{v}_1'; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2'; t) |_{r_{\parallel}=\infty} - \\ - \varphi_1(\mathbf{v}_1'; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2'; t) |_{r_{\parallel}=-\infty}] d\Phi. \quad (\text{IX.47})$$

При записи (IX.47) мы использовали обрезающий фактор $r_{\text{макс}}$ в интеграле по $\mathbf{r}$ (см. IX.42) с бесконечными пределами. Так как потенциал симметричен относительно оси $r_{\parallel} = 0$, становится

ясно, что во втором члене в круглых скобках мы имеем просто $v'_1 = v_1$ и $v'_2 = v_2$, так как [см. (IX.46)] проведение траектории в обратном направлении из $r_{\parallel} = -\infty$ не может изменить скоростей. Первый член связан с обратными столкновениями: v'_1 и v'_2 — скорости перед столкновениями, такие, что частицы переходят в состояния со скоростями v_1 и v_2 . Используя соотношения

$$b db = \sigma(\chi; g) d\Omega \quad (\text{IX.48})$$

[см. (IV.32) и (IV.33)] и подставляя (IX.47) в (IX.32), мы возвращаемся к уравнению Больцмана для однородных систем. Это уравнение изучалось в гл. IV и V.

4. УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА—ПЛАНКА

Другим интересным приложением общей теории является микроскопический вывод уравнения Фоккера—Планка, которое было получено в гл. II на основе стохастических соображений. Это может быть сделано путем рассмотрения системы, в которой некоторая частица, скажем частица 1 ($\mathfrak{B}$ -частица), отличается от других. Ее масса M много больше массы m частиц жидкости. Точнее, мы берем предел $M \rightarrow \infty$, удерживая все остальные параметры задачи конечными.

Релаксация $\mathfrak{B}$ -частицы обусловлена *слабым* отклонением ее траектории при столкновении с молекулами среды, которая находится в *равновесном состоянии* — отсюда простота модели. Действительно, изменение скорости Δv_1 $\mathfrak{B}$ -частицы на интервале Δt определяется из уравнения Ньютона [см. (IX.3)]

$$\Delta v_1 = \frac{F}{M} \Delta t, \quad (\text{IX.49})$$

где F — сила, обусловленная действием молекул среды. Мы хотим сравнить Δv_1 со средней скоростью $\mathfrak{B}$ -частицы, которая вблизи равновесия может быть оценена как

$$\langle v_1 \rangle \approx \left(\frac{k_B T}{M} \right)^{1/2}. \quad (\text{IX.50})$$

Таким образом, за время столкновения $\Delta t = \tau_c$ имеем

$$\frac{\Delta v_1}{\langle v_1 \rangle} \approx \gamma \left(\frac{F \tau_c}{\sqrt{m k_B T}} \right)^{1/2}, \quad (\text{IX.51})$$

где величина в круглых скобках ограничена (т. е. не зависит от M), в то время как параметр

$$\gamma = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \quad (\text{IX.52})$$

стремится к нулю. Следовательно, при каждом столкновении относительное изменение скорости $\Delta v_1 / \langle v_1 \rangle \sim \gamma$ очень мало.

Что касается молекул среды, которые в результате взаимных столкновений приходят в равновесие, оценки (IX.49), (IX.50) остаются справедливыми при замене M на m . Таким образом, имеем

$$\frac{\Delta v_1}{\langle v_1 \rangle} \approx \gamma \frac{\Delta v_\ell}{\langle v_\ell \rangle}, \quad (\text{IX.53})$$

где индекс ℓ относится к среде.

Отсюда заключаем, что для приведения $\mathfrak{B}$ -частицы в равновесное состояние необходимо гораздо большее число актов столкновения, чем их требуется для частиц среды. Соотношение (IX.53) наводит на мысль о том, что время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ среды конечно, тогда как время релаксации $\tau_{\text{рел}}^{\mathfrak{B}}$ $\mathfrak{B}$ -частицы стремится к бесконечности как γ^{-1} . Эта оценка занижена. Чтобы получить средний эффект столкновений, мы должны усреднить выражение (IX.51), которое дает нуль, так как $\langle F \rangle = 0$ в силу изотропности среды. Позднее мы увидим, что фактически можно написать ¹⁾

$$\tau_{\text{рел}}^{\mathfrak{B}} \sim \gamma^{-2} \tau_{\text{рел}}. \quad (\text{IX.54})$$

На временной шкале $\tau_{\text{рел}}^{\mathfrak{B}} \gg \tau_{\text{рел}}$, поэтому среда релаксирует бесконечно быстро и может рассматриваться как постоянно находящаяся в равновесном состоянии.

Для приложения общей теории гл. VIII к настоящей задаче мы должны слегка изменить формализм теории, так как частица 1 отличается от остальных.

1. В уравнении Лиувилля

$$i\partial_t \rho_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}', \mathbf{v}_1, \mathbf{v}'; t) = L_N \rho_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}', \mathbf{v}_1, \mathbf{v}'; t) \quad (\text{IX.55})$$

[где $\mathbf{r}' \equiv (\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ и $\mathbf{v}' \equiv (\mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$ — координаты частиц среды] оператор L_N теперь имеет вид

$$L_N = L_N^0 + \lambda \delta L_N \quad (\text{IX.56})$$

с

$$L_N^0 = -i\mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - i \sum_{a=2}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \quad (\text{IX.57a})$$

$$\begin{aligned} \delta L_N = & i \sum_{a=2}^N \frac{\partial U(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \left(\frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} \right) + \\ & + i \sum_{b>a=2}^N \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \frac{1}{m} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right). \end{aligned} \quad (\text{IX.57b})$$

¹⁾ Аналогично в теории слабого взаимодействия мы находим, что $\Delta v / \langle v \rangle \sim \sim \lambda$, но $\tau_{\text{рел}}^L \sim \lambda^{-2}$ [см. (IX.3), (IX.4), (IX.30) и (IX.31)].

В выражении для δL_N величина $U(r)$ есть потенциал взаимодействия между $\mathfrak{B}$ -частицами и частицами среды, тогда как V соответствует взаимодействию частиц среды между собой.

2. Функция распределения скорости $\varphi_1(\mathbf{v}_1; t)$ $\mathfrak{B}$ -частицы отличается от соответствующей функции распределения для молекул среды, которая по предположению в каждый момент времени задается равновесной функцией распределения Максвелла—Больцмана [см. (V.4)]

$$\varphi_1(\mathbf{v}_a; t) = \varphi_1^{\text{равн}}(v_a). \quad (\text{IX.58})$$

Такое допущение оправдано, так как, если даже (IX.58) не приложимо к системе в момент $t = 0$, оно становится корректным по прошествии времени порядка $\tau_{\text{рел}}$, которое, как мы знаем, по временной шкале много меньше интересующего нас $\tau_{\text{рел}}^{\mathfrak{B}} \sim \gamma^{-2} \tau_{\text{рел}}$.

Эти изменения легко сделать на пути формального развития результатов гл. VIII. Использование марковской аппроксимации здесь также возможно, поскольку (IX.54) означает, что $\tau_c / \tau_{\text{рел}}^{\mathfrak{B}} \lesssim \lesssim \gamma^2$, так как время столкновения τ_c всегда меньше или порядка $\tau_{\text{рел}}$. Легко прийти к следующему уравнению, аналогичному (VII.60), (VIII.62), положив $\lambda = 1$:

$$\partial_t \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) = C^{\mathfrak{B}} \varphi_1, \quad (\text{IX.59})$$

где

$$C^{\mathfrak{B}} \varphi_1 = \left\{ - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int P_N \delta L_N \exp[-i(1 - P_N) L_N \tau] (1 - P_N) \delta L_N \times \right. \\ \left. \times \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{v}' \right\} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t). \quad (\text{IX.60})$$

Отметим, что в силу (IX.58) это уравнение линейно по $\varphi_1(\mathbf{v}_1; t)$.

Вновь перепишем оператор Лиувилля в виде

$$L_N = L^{\mathcal{F}} + \gamma L^{\mathfrak{B}} \quad (\text{IX.61a})$$

и аналогично

$$L_N^0 = L_0^{\mathcal{F}} + \gamma L_0^{\mathfrak{B}}, \quad (\text{IX.61б})$$

$$\delta L_N = \delta L^{\mathcal{F}} + \gamma \delta L^{\mathfrak{B}}. \quad (\text{IX.61в})$$

Здесь $L^{\mathcal{F}}$ управляет движением среды в присутствии $\mathfrak{B}$ -частицы с координатой $\mathbf{r}_1$. Имеем

$$L^{\mathcal{F}} = L_0^{\mathcal{F}} + \delta L^{\mathcal{F}}, \quad (\text{IX.62a})$$

$$L_0^{\mathcal{F}} = -i \sum_{a=2}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a}, \quad (\text{IX.62б})$$

$$\delta L^{\mathcal{F}} = \frac{i}{m} \sum_{b \geq a=2}^N \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{ab}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right) + \frac{i}{m} \sum_{a=2}^N \frac{\partial U(r_{1a})}{\partial r_{1a}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a}. \quad (\text{IX.62в})$$

Оператор $\gamma L^{\mathcal{B}}$ определяет динамику $\mathcal{B}$ -частицы в среде

$$\gamma L^{\mathcal{B}} = \gamma L_0^{\mathcal{B}} + \gamma \delta L^{\mathcal{B}}, \quad (\text{IX.63a})$$

$$\gamma L_0^{\mathcal{B}} = -i \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}, \quad (\text{IX.63б})$$

$$\gamma \delta L^{\mathcal{B}} = \frac{i}{M} \sum_{a=2}^N \frac{\partial U(r_{1a})}{\partial r_{1a}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1}. \quad (\text{IX.63в})$$

В (IX.61), (IX.63) мы ввели множитель γ перед операторами, действующими на координаты $\mathcal{B}$ -частицы, так как мы ожидаем получить от них результат, пропорциональный γ , когда они действуют на типичную N -частичную функцию распределения. Эта догадка основана на следующем замечании. Вблизи равновесия «существенные» значения v_1 в нашей функции распределения имеют порядок термодинамических средних (IX.50), $\langle v_1 \rangle \approx \sqrt{k_B T / M} \sim \gamma$. В этом случае мы надеемся, что окажутся правильными следующие зависящие от γ оценки [см. (IX.63б), (IX.63в)]:

$$\gamma L_0^{\mathcal{B}} \sim \langle v_1 \rangle \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \sim \gamma, \quad (\text{IX.64a})$$

$$\gamma \delta L^{\mathcal{B}} \sim \frac{1}{M} \frac{1}{\langle v_1 \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \sim \gamma. \quad (\text{IX.64б})$$

Так как операторы $L_0^{\mathcal{B}}$ и $\delta L^{\mathcal{B}}$ умножаются на множитель γ , они могут рассматриваться как не зависящие от γ , когда мы разлагаем оператор столкновений $C^{\mathcal{B}}$ в ряд по γ :

$$C^{\mathcal{B}}_{\varphi_1} = [C^{\mathcal{B}(0)} + \gamma C^{\mathcal{B}(1)} + \gamma^2 C^{\mathcal{B}(2)} + \mathcal{O}(\gamma^3)] \varphi_1. \quad (\text{IX.65})$$

Не зависящий от γ член $C^{\mathcal{B}(0)}$ в этом разложении равен нулю. Действительно, по аналогии с (IX.19) имеем выражение

$$\int \delta L^{\mathcal{F}} \dots d\mathbf{v}' = 0, \quad (\text{IX.66})$$

из которого в первый оператор δL_N в (IX.60) дает вклад лишь член $\gamma \delta L^{\mathcal{B}}$. Это означает, что $C^{\mathcal{B}}$ по крайней мере порядка γ .

Чтобы вычислить члены порядка γ и γ^2 в (IX.65), мы используем следующее разложение:

$$\begin{aligned} \exp[-i(1 - P_N)(L^{\mathcal{F}} + \gamma L^{\mathcal{B}})\tau] &= \exp[-i(1 - P_N)L^{\mathcal{F}}\tau] + \\ &+ \frac{\gamma}{i} \int_0^\tau \exp[-i(1 - P_N)L^{\mathcal{F}}(\tau - \tau')] (1 - P_N)L^{\mathcal{B}} \times \\ &\times \exp[-i(1 - P_N)L^{\mathcal{F}}\tau'] d\tau' + \mathcal{O}(\gamma^2), \end{aligned} \quad (\text{IX.67})$$

доказательство которого дается в гл. X (X.53). Получим

$$C^{\mathfrak{B}(1)}(\varphi_1) = \left\{ - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int P_N \delta L^{\mathfrak{B}} \exp [-i(1 - P_N) L^{\mathfrak{f}} \tau] \times \right. \\ \left. \times (1 - P_N) \delta L^{\mathfrak{f}} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{v}' \right\} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t), \quad (\text{IX.68})$$

$$C^{\mathfrak{B}(2)}\varphi_1 = \left\{ - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int P_N \delta L^{\mathfrak{B}} \left\{ \exp [-i(1 - P_N) L^{\mathfrak{f}} \tau] \times \right. \right. \\ \left. \times (1 - P_N) \delta L^{\mathfrak{B}} d\mathbf{v}' + \frac{1}{i} \int_0^\tau \exp [-i(1 - P_N) L^{\mathfrak{f}}(\tau - \tau')] \times \right. \\ \left. \times (1 - P_N) L^{\mathfrak{B}} \exp [-i(1 - P_N) L^{\mathfrak{f}} \tau'] (1 - P_N) \delta L^{\mathfrak{f}} \right\} \times \\ \left. \times \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\tau' \right\} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t). \quad (\text{IX.69})$$

Можно легко показать, что в силу изотропности среды член первого порядка обращается в нуль:

$$C^{\mathfrak{B}(1)} = 0. \quad (\text{IX.70})$$

Действительно, используя (IX.63в) и беря производную по $\mathbf{v}_1$ от интеграла, получим

$$C^{\mathfrak{B}(1)} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \cdot \left\{ - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int \frac{1}{\Omega^N} d\mathbf{v}' \int \frac{i}{M} \mathbf{f} \exp [-i(1 - P_N) L^{\mathfrak{f}} \tau] \times \right. \\ \left. \times (1 - P_N) \delta L^{\mathfrak{f}} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}' \right\} \varphi_1(\mathbf{v}_1; t). \quad (\text{IX.71})$$

Здесь мы использовали определение (VIII.12) оператора P_N и ввели полную силу, действующую на $\mathfrak{B}$ -частицу:

$$\mathbf{f} = - \sum_{a=2}^N \frac{\partial U(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_1}. \quad (\text{IX.72})$$

Подынтегральное выражение в (IX.71) является вектором; однако после интегрирования по $\mathbf{v}'$, $\mathbf{r}'$ и $\mathbf{r}_1$ результат может зависеть только от скалярных величин, так как все векторы исчезают. Следовательно, $C^{\mathfrak{B}(1)}$ равно нулю.

Для получения $C^{\mathfrak{B}(2)}$ подставим в (IX.69) те же выражения (IX.63в) и (VIII.12) для операторов $\delta L^{\mathfrak{B}}$ и P_N . Вынося завися-

щий от $\mathbf{v}_1$ множитель из-под знака интеграла, приходим к следующему выражению, очень напоминающему (II.30):

$$\gamma^2 C^{\mathfrak{B}}(2) \varphi_1 = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \cdot \frac{\bar{\mathbf{X}}_{\mathfrak{B}}}{2M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \cdot \mathbf{X}_{\mathfrak{B}} \cdot \mathbf{v}_1 \right) \varphi_1(\mathbf{v}_1; t), \quad (\text{IX.73})$$

где не зависящие от M тензоры $\bar{\mathbf{X}}_{\mathfrak{B}}$ и $\mathbf{X}_{\mathfrak{B}}$ задаются выражениями

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{X}}_{\mathfrak{B}} = & 2 \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int d\mathbf{v}' \int \mathbf{f} \left\{ \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{F}} \tau] (1 - P_N) \mathbf{f} + \right. \\ & + \frac{1}{i} \int_0^\tau \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{F}} (\tau - \tau')] (1 - P_N) \mathbf{f} \times \\ & \times \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{F}} \tau'] (1 - P_N \delta L^{\mathcal{F}}) d\tau' \left. \right\} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{IX.74})$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{\mathfrak{B}} = & \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega_N} \int d\mathbf{v}' \int \mathbf{f} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}' \frac{1}{i} \int_0^\tau \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{F}} (\tau - \tau')] \times \\ & \times (1 - P_N) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{F}} \tau'] \times \\ & \times (1 - P^N) \delta L^{\mathcal{F}} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{IX.75})$$

Изотропность среды означает, что оба эти тензора пропорциональны единичному тензору

$$\bar{\mathbf{X}}_{\mathfrak{B}} = \bar{\zeta}_{\mathfrak{B}} \mathbf{U}, \quad \mathbf{X}_{\mathfrak{B}} = \zeta_{\mathfrak{B}} \mathbf{U}. \quad (\text{IX.76})$$

Если мы сможем показать, что они связаны соотношением

$$\bar{\zeta}_{\mathfrak{B}} = 2k_B T \zeta_{\mathfrak{B}}, \quad (\text{IX.77})$$

то уравнение Фоккера—Планка примет вид [ср. с (II.44)]

$$\partial_t \varphi_1 = \frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \cdot \left(\mathbf{v}_1 + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \right) \varphi_1 + \mathcal{O}(\gamma^3). \quad (\text{IX.78})$$

Отметим, что данный вывод дает микроскопическое выражение (IX.75) для коэффициента трения $\zeta_{\mathfrak{B}}^*$.

Неудивительно, что соотношение (IX.77) действительно выполняется. В гл. II указано, что это соотношение необходимо, чтобы обеспечить стремление $\varphi_1(\mathbf{v}_1; t)$ к равновесной функции распределения Максвелла—Больцмана при $t \rightarrow \infty$. Однако фор-

мальное доказательство включает весьма запутанные алгебраические действия с операторами; оно вкратце приведено в приложении Ж. В качестве побочного результата мы покажем здесь, что коэффициенту трения может быть придан элегантный вид

$$\zeta_{\mathfrak{B}} = \frac{1}{3k_{\text{B}}T} \int_0^{\infty} \lim_{\infty} \langle \mathbf{f}(\tau) \cdot \mathbf{f}(0) \rangle_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} d\tau, \quad (\text{IX.79})$$

где [см. (IX.72) и (VII.31)]

$$\mathbf{f}(\tau) = e^{-iL\mathcal{F}\tau} \mathbf{f} \quad (\text{IX.80})$$

есть полная сила, действующая в момент времени t на $\mathfrak{B}$ -частицу, находящуюся в некоторой фиксированной точке r_1 . Скобки

$$\langle \dots \rangle_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} \equiv \int \dots \rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' \quad (\text{IX.81})$$

определяют равновесное среднее по функции распределения частиц среды

$$\rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} = \frac{e^{-\beta H_{\mathcal{F}}}}{\int e^{-\beta H_{\mathcal{F}}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}'} \quad (\text{IX.82})$$

при наличии в точке r_1 $\mathfrak{B}$ -частицы. Гамильтониан $H_{\mathcal{F}}$ имеет вид

$$H_{\mathcal{F}} = \sum_{a=2}^N \frac{mv_a^2}{2} + \sum_{b>a=2}^N V(r_{ab}) + \sum_{a=2}^N U(r_{1a}). \quad (\text{IX.83})$$

Совпадение этих результатов с результатами, полученными с помощью стохастической теории, поразительно [ср. (IX.77), (IX.79) с (II.43), (II.25)]. Однако смысл средних существенно разный. Кроме того, соотношение (IX.77) теперь не постулируется, а доказывается.

Микроскопическое выражение (IX.79) для коэффициента трения является примером так называемых *формул Грина—Кубо* для коэффициентов переноса, связывающих эти коэффициенты с интегралами по времени от корреляционных функций $\langle \hat{A}(t) \times \hat{A}(0) \rangle^{\text{равн}}$ некоторой величины $\hat{A}$ (здесь — силы $\mathbf{f}$). Эти формулы являются центральной темой ч. Г.

Х

Динамика твердых шаров и разложение по степеням плотности оператора столкновений

1. ВВЕДЕНИЕ

Модификация уравнения Больцмана для более высоких плотностей является одним из важнейших вопросов кинетической теории. Хотя эта проблема может быть формально изучена для произвольно убывающих сил, точные вычисления можно проделать в основном лишь для случая твердых шаров, в котором чисто геометрическая природа столкновений дает возможность упростить задачу.

Однако для твердых шаров уравнения Гамильтона (VII.6), а следовательно, и уравнение Лиувилля (VII.15) и обобщенное кинетическое уравнение (VIII.42) являются плохо определенными, так как потенциал взаимодействия

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a, \\ 0, & r > a, \end{cases} \quad (\text{X.1})$$

сильно сингулярен. Таким образом, мы должны сначала рассмотреть специальные вопросы, возникающие в связи с динамикой твердых шаров. В разд. 2 показано, что в этом случае плотность ρ_N удовлетворяет псевдолиувиллевскому уравнению, которое хотя и сингулярно, но является хорошо определенным.

Так как формальные свойства этого псевдолиувиллевского уравнения аналогичны свойствам уравнения Лиувилля для гладких потенциалов, не возникает трудностей при выводе из него обобщенного кинетического уравнения, которое описывает эволюцию во времени одночастичной функции распределения для системы из твердых шаров. Разд. 3 посвящен выводу этого уравнения, причем мы начнем с изучения предела низкой плотности для (марковского) оператора столкновений. Там же показано, каким образом соответствующая техника, так называемое *разложение по бинарным столкновениям*, позволяет провести анализ первой поправки к решению для низкой плотности. Мы дадим

набросок вывода известного оператора тройных столкновений Чо—Уленбека для случая твердых шаров.

При рассмотрении трехмерного члена следующего порядка (соответствующего четверным взаимодействиям) и при анализе двумерного оператора Чо—Уленбека оказывается, что эти формально полученные выражения в действительности плохо определены. Это служит микроскопическим проявлением неаналитического характера разложения по плотности коэффициентов переноса, упомянутого в гл. IX. Указанные трудности имеют глубокие корни, и не просто найти пути их обхода. В разд. 4 сделана попытка дать обзор физических идей, лежащих в основе этой задачи, в разд. 5 дан набросок того, каким образом эти трудности могут быть преодолены с помощью нашего формального аппарата.

2. ПСЕВДОЛИУВИЛЛЕВСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ШАРОВ

Вследствие сильной сингулярности потенциала (X.1) уравнение Лиувилля (VIII.15) не имеет ясного физического смысла для твердых шаров. Одним из возможных путей преодоления этой трудности может быть использование некоторого гладкого потенциала, например

$$V(r) = V_0 \left(\frac{a}{r} \right)^n, \quad (\text{X.2})$$

причем в конце вычислений берется предел (в приведенном примере $n \rightarrow \infty$), устремляющий этот потенциал к потенциалу взаимодействия для твердых шаров. Однако такая процедура неудобна, и мы предпочитаем более прямой путь.

С этой целью мы должны вспомнить, что формальное решение уравнения Лиувилля дается выражением [см. (VII.26)]

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \rho_N(\mathbf{r}_{-t}, \mathbf{v}_{-t}; 0), \quad (\text{X.3})$$

где через $\mathbf{r}_t \equiv \mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и $\mathbf{v}_t \equiv \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ обозначены координаты системы в фазовом пространстве в момент времени t , если в момент времени $t = 0$ система находилась в точке $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Хотя невозможно вычислить траектории N -частичной системы, ясно, что они остаются хорошо определенными и в пределе твердых шаров *в том случае*, если мы ограничимся такими начальными условиями, при которых для всех пар частиц выполняется неравенство

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > a \quad (\text{все } i, j \in 1, 2, \dots, N). \quad (\text{X.4})$$

Назвав область фазового пространства, которая удовлетворяет неравенству (X.4), *физической областью* (Ф. О.), мы делаем заключение, что для любых $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в Ф. О. соответствующие $(\mathbf{r}_{-t}, \mathbf{v}_{-t})$ хорошо определены и тоже лежат в Ф. О.

Однако переменные в функции $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ могут принимать произвольные значения в фазовом пространстве. В пределе твердых шаров возникает вопрос: какие значения принимает $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ в нефизической области (Н. О.), когда хотя одна из координат нарушает условие (X.4)? Ответ, естественно, произволен, так как с точки зрения физики несущественно, какие нефизические конфигурации может включать система твердых шаров¹⁾. Поскольку тем не менее мы хотим работать с распределением ρ_N , которое необходимо однозначно определить на всем фазовом пространстве, то разумно приписать нулевую вероятность любой конфигурации в нефизической области в каждый момент времени, поэтому вместо выражения (X.3), в пределе твердых шаров примем

$$\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \begin{cases} \rho_N(\mathbf{r}_{-t}, \mathbf{v}_{-t}; 0) & (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \in \Phi. \text{ О.} \\ 0 & (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \in \text{Н. О.} \end{cases} \quad (\text{X.5})$$

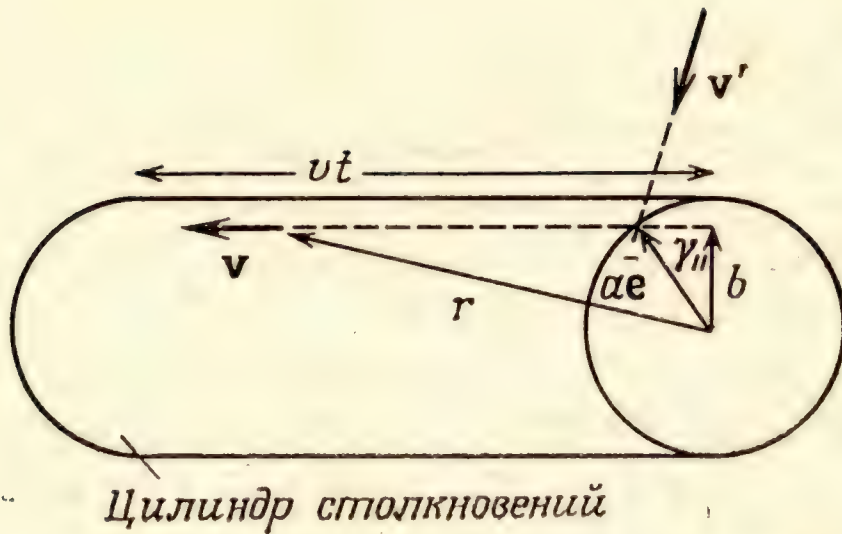
Даже если (X.5) определяет функцию распределения ρ_N , функции $\mathbf{r}_{-t}$ и $\mathbf{v}_{-t}$ чрезвычайно запутанны и желательно заменить эти уравнения эквивалентными им дифференциальными уравнениями (с определенными начальными условиями) точно так же, как для гладких потенциалов мы предпочитаем работать с уравнением Лиувилля, нежели с его формальным решением (X.3). Отметим для начала, что взаимодействие твердых шаров считается мгновенным. За достаточно малый интервал времени Δt не может быть более одного бинарного столкновения. Поэтому для получения дифференциального уравнения из (X.5) достаточно рассмотреть двухчастичную динамическую задачу. Мы даже можем ограничиться одночастичной задачей, исключая движение центра масс! Тогда обобщение на N -частичную задачу становится полностью тривиальным.

Поэтому рассмотрим одночастичную функцию распределения $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ для частицы, рассеиваемой потенциалом с твердой сердцевиной, сосредоточенным в начале координат. Уравнение (X.5) теперь примет вид

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \begin{cases} f_1(\mathbf{r}_{-t}, \mathbf{v}_{-t}; 0) & (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \in \Phi. \text{ О.} \\ 0 & (\mathbf{r}, \mathbf{v}) \in \text{Н. О.} \end{cases} \quad (\text{X.6})$$

Мы хотим выписать точное решение $\mathbf{r}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и $\mathbf{v}_{-t}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ для $t \geq 0$. Для любой заданной точки $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в физической области мы

¹⁾ Эти свойства ведут к различным вариантам. Все они рассматриваются в основополагающей статье по этим вопросам Эрнста и др. [25].



Фиг. X.1. Геометрия столкновения твердых шаров.

можем определить прицельный параметр b (фиг. X.1; см. также гл. IV, разд. 3):

$$b = r - r_{\parallel} \frac{v}{v} \quad (X.7)$$

с

$$r_{\parallel} = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}}{v}. \quad (X.8)$$

Если $b < a$ и $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в Ф. О. с $\mathbf{r} \cdot \mathbf{v} > 0$, эта частица может столкнуться с твердой сердцевиной, и мы можем определить следующие величины:

1. Вектор столкновения $a\mathbf{e}$ (где $\mathbf{e}$ — единичный вектор), определяющий точку, в которой траектория, проходящая через точку $\mathbf{r}$ при скорости $\mathbf{v}$, коснется шара

$$a\mathbf{e} = b + \gamma_{\parallel} \frac{\mathbf{v}}{v}, \quad (X.9)$$

где

$$\gamma_{\parallel} = \sqrt{a^2 - b^2}. \quad (X.10)$$

2. Время t^* , необходимое частице для достижения точки $\mathbf{r}$ от точки столкновения $a\mathbf{e}$:

$$t^* = \frac{r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}}{v}. \quad (X.11)$$

Из законов соударения твердых шаров [см. (VI.8)] мы получим следующее решение для $\mathbf{r}_{-t}$ и $\mathbf{v}_{-t}$.

1. Если $b < a$, $t^* > 0$ и $t > t^*$ (эти неравенства определяют цилиндр столкновений), то

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{-t} &= \mathbf{v} - 2\mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}) \equiv \mathbf{v}', \\ \mathbf{r}_{-t} &= a\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*). \end{aligned} \quad (X.12)$$

2. Для всех других случаев, содержащихся в Ф. О.,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{-t} &= \mathbf{v}, \\ \mathbf{r}_{-t} &= \mathbf{r} - \mathbf{v}t. \end{aligned} \quad (X.13)$$

В соответствии с этими решениями функция распределения примет вид

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0) \{1 - \Theta(a - b) [\Theta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}) - \Theta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel})]\} + [f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) - f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)] \Theta(a - b) \Theta(t - t^*) \Theta(t^*), \quad (\text{X.14})$$

где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда (IV.59). Действительно, это уравнение отражает тот факт, что $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)$ во всем фазовом пространстве, за исключением следующих случаев:

1. В Н. О., которая характеризуется для данного $\mathbf{v}$ условиями

$$b < a, \gamma_{\parallel} > r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}. \quad (\text{X.15})$$

Мы полагаем тогда $f_1 = 0$

2. В цилиндре столкновений, в котором решение задается выражением (IX.12).

Дифференцируя (X.14) по t и $r_{\parallel}$ и используя равенство

$$\frac{\partial}{\partial x} \Theta(x) = \delta(x), \quad (\text{X.16})$$

получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \partial_t f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = & [\partial_t f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)] \{1 - \Theta(a - b) [\Theta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}) - \Theta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel})]\} + \\ & + [\partial_t f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) - \partial_t f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)] \Theta(a - b) \Theta(t - t^*) \Theta(t^*) + \\ & + [f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) - f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)] \times \\ & \times \Theta(a - b) \delta(t - t^*) \Theta(t^*) \end{aligned} \quad (\text{X.17a})$$

и

$$\begin{aligned} v \frac{\partial f_1}{\partial r_{\parallel}} = & \left[v \frac{\partial f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)}{\partial r_{\parallel}} \right] \{1 - \Theta(a - b) [\Theta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}) - \Theta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel})]\} - \\ & - v f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0) \Theta(a - b) [\delta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}) - \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel})] + \\ & + \left[v \frac{\partial f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0)}{\partial r_{\parallel}} - v \frac{\partial f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)}{\partial r_{\parallel}} \right] \times \\ & \times \Theta(a - b) \Theta(t - t^*) \Theta(t^*) + [f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) - f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0)] \Theta(a - b) \times \\ & \times [-\delta(t - t^*) \Theta(t^*) + \Theta(t - t^*) \delta(t^*)] v \frac{\partial t^*}{\partial r_{\parallel}}. \end{aligned} \quad (\text{X.17б})$$

Складывая эти два выражения, мы видим, что бо́льшая часть членов сокращается. Например, имеем [см. (X.11)]

$$\begin{aligned} v \frac{\partial}{\partial r_{\parallel}} f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) &= \frac{\partial}{\partial t^*} f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0) = \\ &= -\partial_t f_1(\mathbf{e} - \mathbf{v}'(t - t^*), \mathbf{v}'; 0), \end{aligned} \quad (\text{X.18})$$

так как производная по $r_{\parallel}$ берется при фиксированном $\mathbf{e}$ (а следовательно, и $\mathbf{v}'$). Мы используем также тот факт, что для $t > 0$ величина $\Theta(t - t^*)$ равна единице при умножении на $\delta(t^*)$:

$$\Theta(t - t^*) \delta(t^*) = \delta(t^*) = \delta\left(\frac{r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}}{v}\right) = v \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}) \quad (t > 0). \quad (\text{X.19})$$

Таким образом, приходим к следующему результату:

$$\partial_t f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = v \Theta(a - b) [f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'t, \mathbf{v}'; 0) \times \\ \times \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}) - f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}; 0) \delta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel})] \quad (t > 0). \quad (\text{X.20})$$

Правая часть этого уравнения равна нулю всюду, за исключением двух точек, в которых прямая линия, проходящая через $\mathbf{r}$ и параллельная $\mathbf{v}$, пересекает поверхность шара. Тогда при $t = 0$ это выражение плохо определено, так как f_1 изменяется скачком на этой поверхности [см. (X.6)]. Но (X.20) является уравнением для f_1 в Ф. О. (в Н. О. это дает $0 = 0$). Поэтому обе точки на поверхности могут рассматриваться как принадлежащие Ф. О. Чтобы исключить двусмысленность в написании, мы просто заменим правую часть (X.20) на

$$v \Theta(a - b) [f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}'(t + \eta_+), \mathbf{v}'; 0) \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}) - \\ - f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}(t + \eta_+), \mathbf{v}; 0) \delta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel})], \quad (\text{X.21})$$

где время t сдвигается на малую положительную величину η_+ (которую мы устремим к нулю в конце всех вычислений).

Тогда очевидно, что в первом члене в (X.21) оператор $\mathbf{r} - \mathbf{v}' \times (t + \eta_+)$ с $r_{\parallel} = \gamma_{\parallel}$ сдвинут в обратном направлении вдоль прямой траектории перед столкновением (фиг. X.1), и мы имеем [см. (X.6)]

$$f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}'(t + \eta_+), \mathbf{v}'; 0) \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}) = f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}'\eta_+, \mathbf{v}'; t) \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}). \quad (\text{X.22})$$

Аналогичное соотношение справедливо для второго члена

$$f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}(t + \eta_+), \mathbf{v}; 0) \delta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}) = f_1(\mathbf{r} - \mathbf{v}\eta_+, \mathbf{v}; t) \delta(r_{\parallel} + \gamma_{\parallel}). \quad (\text{X.23})$$

Более компактный вид (X.21) получается при установлении связи функций f_1 , появляющихся в (X.22), (X.23), с $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ с помощью операторов сдвига

$$d_{\eta_+} = \exp\left(-\eta_+ \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \quad (\text{X.24})$$

и

$$b_{\mathbf{e}} = \exp\left[-2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{e} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right]. \quad (\text{X.25})$$

Такие операторы определяются своими разложениями в ряды. Имеем

$$\exp \left(a \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(a \frac{\partial}{\partial x} \right)^n f(x) = f(x + a), \quad (\text{X.26})$$

и поэтому [см. (X.12)]¹⁾

$$\exp \left(-\eta_+ \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = f_1(\mathbf{r} - \eta_+ \mathbf{v}, \mathbf{v}; t), \quad (\text{X.27})$$

$$\mathfrak{b}_e f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t). \quad (\text{X.28})$$

Таким образом, псевдолиувиллевское уравнение (X.20) примет вид

$$\partial_t f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = K_{\eta_+} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t), \quad (\text{X.29})$$

где оператор K_{η_+} определяется как

$$K_{\eta_+} f_1 = v_1 \Theta(a - b) [\delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel}) \mathfrak{b}_e - \delta(r_{\parallel} - \gamma_{\parallel})] d_{\eta_+} f_1. \quad (\text{X.30})$$

Этот оператор имеет два важных свойства. Во-первых,

$$K_{\eta_+} K_{\eta'_+} = 0 \quad (\eta_+, \eta'_+ \text{ — положительные произвольные числа}). \quad (\text{X.31})$$

Это уравнение отражает весьма важное свойство, заключающееся в том, что данная частица может столкнуться с твердой сердцевиной только один раз. Формальное доказательство этого свойства основано на следующем замечании. Если оператор сдвига d_{η_+} действует на δ -функцию в $K_{\eta'_+}$ (см. (X.26)), условия, накладываемые δ -функциями в K_{η_+} и $K_{\eta'_+}$, не могут удовлетворяться одновременно. Во-вторых, отметим следующее удобное представление:

$$K_{\eta_+} f_1 = a^2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}) [\delta(\mathbf{r} - a\mathbf{e}) \mathfrak{b}_e - \delta(\mathbf{r} + a\mathbf{e})] d_{\eta_+} f_1 d^2 \mathbf{e}, \quad (\text{X.32})$$

где через $d^2 \mathbf{e}$ обозначен дифференциал телесного угла, связанный с единичным вектором $\mathbf{e}$. Доказательство эквивалентности (X.32) и (X.30) дается в приложении 3.

Обобщение (X.29) на N -частичную систему очевидно. Так как в пределах достаточно малого промежутка времени может иметь место лишь одно столкновение, полный эффект взаимодействия частиц с твердыми сердцевинами просто аддитивен. Поэтому имеем

$$\partial_t \rho_N + \sum_{a=1}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \rho_N = \sum_{b>a=1}^N K^{(ab)} \rho_N, \quad (\text{X.33})$$

¹⁾ Отметим, что, согласно соглашению, операторы $\partial/\partial \mathbf{v}$ в $\mathfrak{b}_e$ действуют лишь на функции справа от них (не на множители в самой экспоненте) [см. (X.26)].

где

$$K^{(ab)}\rho_N = a^2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \times \\ \times [\delta(\mathbf{r}_{ab} - a\mathbf{e}) b_e^{(ab)} - \delta(\mathbf{r}_{ab} + a\mathbf{e})] \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d^2\mathbf{e}. \quad (\text{X.34})$$

Здесь оператор сдвига $b_e^{(ab)}$ определяется как

$$b_e^{(ab)} = \exp \left\{ -(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \left[\mathbf{e} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right) \right] \right\}. \quad (\text{X.35})$$

Для упрощения записи пренебрежем множителем $d_{\eta_+}^{(ab)} \equiv \exp(-\eta_+ \mathbf{v}_{ab} \cdot \partial / \partial \mathbf{r}_{ab})$ справа от скобок. Действительно, в позднейших вычислениях этот множитель лишь придает смысл двум последовательным множителям $K^{(ab)}$ в выражении ви*а

$$K^{(ab)} \exp \left(-t \mathbf{v}_{ab} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \right) K^{(ab)}, \quad (\text{X.36})$$

которое равно нулю при $t = 0$ [см. (X.31)]. Если помнить об этом свойстве, то множители $d_{\eta_+}^{(ab)}$ можно забыть.

Замечательной чертой выражения (X.33) является, конечно, сохранение формальной структуры уравнения Лиувилля. В частности мы можем переписать его в виде, аналогичном (VIII.3):

$$i \partial_t \rho_N = \bar{L}_N \rho_N, \quad (\text{X.37})$$

$$\bar{L}_N = L_N^0 + \delta \bar{L}_N, \quad (\text{X.38})$$

$$\delta \bar{L} = \sum_{b>a=1}^N \delta \bar{L}^{(ab)} \equiv i \sum_{b>a=1}^N K^{(ab)}. \quad (\text{X.39})$$

Уравнения (X.37)—(X.39) определяют *псевдолиувиллевское уравнение* для N -частичной функции распределения системы твердых шаров.

3. ОБОБЩЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ШАРОВ И ПРИЛОЖЕНИЯ

3.1. Формальные результаты и больцмановский предел

Нет необходимости выводить обобщенное кинетическое уравнение для системы твердых шаров. Мы можем просто перенести (разумеется, при определенных допущениях) все результаты, полученные в гл. IX, заменяя только $\lambda \delta L^{(ab)}$ на $\delta \bar{L}^{(ab)}$. Таким образом, получим

$$\partial_t \varphi_1 = - \int_0^t G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t - \tau) d\tau + \mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t), \quad (\text{X.40})$$

где

$$G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t - \tau)) = \lim_{\infty} \int \{i\delta(\tau) P_N \delta \bar{L}_N + \\ + P_N \delta \bar{L}_N \exp[-i(1 - P_N) \bar{L}_N(\tau)] (1 - P_N) \delta \bar{L}_N\} \times \\ \times \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N, \quad (\text{X.41})$$

а $\mathcal{D}$ определено аналогично (VIII.40) и (VIII.23). Сравнивая с (VIII.43), (VIII.22), мы видим, что единственным отличием от случая гладких сил является появление дополнительного члена, включающего

$$\delta(\tau) P_N \delta \bar{L}_N \neq 0, \quad (\text{X.42})$$

в то время как соответствующее выражение в регулярных потенциалах равно нулю [см. (VIII.18)]. Причину этого различия легко понять: в то время как «мягкая» сила не может привести к процессам столкновения с «нулевой» продолжительностью, мгновенная природа процессов для объектов с твердой сердцевиной допускает наличие вклада, пропорционального $\delta(\tau)$. Марковская аппроксимация [см. (VIII.60)] запишется теперь как

$$\partial_t \varphi_1 = \mathcal{C}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)), \quad (\text{X.43})$$

где

$$\mathcal{C} = - \int_0^{\infty} G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t)) d\tau. \quad (\text{X.44})$$

В качестве первого, весьма элементарного приложения этого формализма покажем, каким образом (X.43) приводит к уравнению Больцмана для твердых шаров в пределе низкой плотности. Кроме того, мы разложим $\mathcal{C}$ по степеням плотности n , как это было сделано в гл. VIII, разд. 3, и в гл. IX, разд. 3. Для получения основного члена нам необходимо сохранить только те вклады, в которые входит частица 1 и некоторая «немая» частица b [см. (VIII.34), (VIII.35)]. Мы представим их в виде

$$n\mathcal{C}^{(1)} = n\mathcal{C}'^{(1)} + n\mathcal{C}''^{(1)}, \quad (\text{X.45})$$

где мы разделяем члены

$$n\mathcal{C}'^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) \equiv -i \lim_{\infty} \int \sum_{b=2}^N P_N \delta \bar{L}^{(1b)} \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \quad (\text{X.46})$$

и

$$n\mathcal{C}''^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) \equiv - \int_0^{\infty} d\tau \lim_{\infty} \int \sum_{b=2}^N P_N \delta \bar{L}^{(1b)} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \exp [-i(1 - P_N)(L_0^{(1)} + L_0^{(2)} + \delta\bar{L}^{(1b)})\tau] \times \\ & \times (1 - P_N)\delta\bar{L}^{(1b)} \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{X.47})$$

Однако, раскладывая экспоненту в (X.47) [см. (X.53)], мы видим, что $\mathcal{C}''^{(1)}$ включает по крайней мере два множителя $\delta\bar{L}^{(1b)}$ [или $K^{(1b)}$ из (X.39)], разделяемых свободным движением. Из (X.31) видно, что такие вклады равны нулю для каждого момента времени, т. е.

$$n\mathcal{C}''^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = 0. \quad (\text{X.48})$$

Теперь остается лишь величина $\mathcal{C}'^{(1)}$, которую легко оценить, используя, в частности (X.34), (X.39). В результате имеем

$$\begin{aligned} n\mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) &= n\alpha^2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{12}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{12}) \times \\ &\times [\varphi_1(\mathbf{v}'_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}'_2; t) - \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t)] d^2\mathbf{e}. \end{aligned} \quad (\text{X.49})$$

Это выражение действительно имеет вид больцмановского столкновительного члена для твердых шаров [см. (IV.77), (IV.78)].

3.2. Разложение по бинарным столкновениям и оператор Чо—Уленбека

Простота, с которой в предыдущем разделе было вновь получено уравнение Больцмана, вдохновляет нас на поиски первой поправки $\mathcal{C}^{(2)}$ в разложении по плотности оператора столкновений

$$\mathcal{C} = n\mathcal{C}^{(1)} + n^2\mathcal{C}^{(2)} + \dots \quad (\text{X.50})$$

Из гл. VIII, разд. 3, видно, что член $\sim n^2$ состоит из тех вкладов в $\mathcal{C}$, которые включают частицу 1 наряду с двумя и только двумя «немыми» частицами (обозначаемыми ниже через b и c). Из (X.41), (X.44) найдем ¹⁾

$$\begin{aligned} n^2\mathcal{C}^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) &= - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} \int \left\{ \sum_{b \neq c \neq 1}^N P_N \delta\bar{L}^{(1b)} \times \right. \\ &\times \exp [-i(1 - P_N)(L_0^{(1)} + L_0^{(b)} + L_0^{(c)} + \delta\bar{L}^{(1b)} + \delta\bar{L}^{1c} + \delta\bar{L}^{(bc)})\tau] \times \\ &\times (1 - P_N)(\delta\bar{L}^{(1b)} + \delta\bar{L}^{(1c)} + \delta\bar{L}^{(bc)}) \left. \right\} \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{X.51})$$

¹⁾ В отличие от случая общего разложения на группы взаимодействующих частиц в гл. VIII, где трехчастичный член $\mathcal{C}_{abc}^{(3)}$ был введен с помощью выражения (VIII.25), здесь нет необходимости в выделении из (X.51) вкладов, где только одна из частиц b (или c) взаимодействует с частицей 1. Ввиду (X.31) этот член тождественно равен нулю.

Это выражение упрощается сразу по трем причинам:

1. Все частицы $2 \dots N$ играют в нем одинаковую роль.
2. Функция $\varphi_1(\mathbf{v}_a; t)$ нормирована [см. (IX.21)].
3. $P_N L_0^{(i)} \neq 0$ [см. (VIII.19)].

Получим

$$\begin{aligned} n^2 \mathcal{C}^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} N^2 \int P_N \delta \bar{L}^{(12)} \times \\ & \times \exp \{ -i [L_3^0 - (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)})] \tau \} \times \\ & \times (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)}) \times \\ & \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \varphi_1(\mathbf{v}_3; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{X.52})$$

Здесь мы использовали сокращение $L_3^0 = L_0^{(1)} + L_0^{(2)} + L_0^{(3)}$.

Оценка (X.52) требует решения трудной трехчастичной задачи рассеяния. Математически это приводит к необходимости определения экспоненциального оператора в (X.52). Это достигается путем разложения указанного оператора в формальный ряд по $(1 - P_N) \delta \bar{L}^{(ab)}$ ($(a, b) \in 1, 2, 3$) с помощью равенства

$$\begin{aligned} \exp [-i(A + B)t] = & \exp (-iAt) + \frac{1}{i} \int_0^t \exp [-iA(t - t')] \times \\ & \times B \exp (-iAt') dt' + \text{члены, включающие два } B, \text{ три } B' \dots \end{aligned} \quad (\text{X.53})$$

Такое представление справедливо и в случае некоммутирующих операторов A и B .

Доказательство (X.53), известное из квантовой механики, основывается на следующих теоремах. Если

$$U_t = \exp [-i(A + B)t], \quad (\text{X.54})$$

то справедливо следующее равенство:

$$U_t = \exp (-iAt) + \frac{1}{i} \int_0^t \exp [-iA(t - t')] B U_{t'} dt'. \quad (\text{X.55})$$

Чтобы проверить этот результат, продифференцируем (X.55) по t и получим

$$\partial_t U_t = -i(A + B) U_t, \quad (\text{X.56})$$

в то время как для $t = 0$ имеем $U_0 = 1$. Очевидно также, что (X.54) удовлетворяет этим двум условиям, однозначно определяющим U_t .

Тогда разложение (X.53) получается итерацией (X.55) с $U_t^0 = \exp (-iAt)$ в качестве «первой аппроксимации».

В данном случае (X.53) приводит к

$$\begin{aligned} & \exp \{ -i [L_3^0 + (1 + P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)})] \tau \} = \\ & = \exp (-i L_3^0 \tau) + \frac{1}{i} \int_0^\tau \exp [-i L_3^0 (\tau - \tau')] (1 - P_N) \times \\ & \quad \times (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)}) \exp (-i L_3^0 \tau') d\tau' + \\ & \quad + \text{члены, включающие два или более } \delta \bar{L}^{(ij)}. \end{aligned} \quad (\text{X.57})$$

Подставляя (X.57) в (X.52), мы видим, что трехчастичные процессы описываются теперь набором двухчастичных столкновений, в промежутке между которыми эти три частицы движутся свободно. Такое описание известно как *разложение по бинарным столкновениям*. Разложения такого типа могут быть проведены столь же успешно для случаев произвольных гладких сил, но при этом возникают трудности с доказательством сходимости таких разложений. К счастью, в случае твердых шаров доказана замечательная теорема о том, что члены, включающие более четырех последовательных $\delta \bar{L}^{(ij)}$, не дают вклада в $\mathcal{C}^{(2)}$. Это означает, что для получения точного значения $\mathcal{C}^{(2)}$ мы просто должны удержать в разложении (X.57) члены, включающие нуль, одно или два $\delta \bar{L}^{(ij)}$. Доказательство этой теоремы сложно ¹⁾. Кроме того, поскольку мы не предполагаем выполнять какие-либо явные вычисления $\mathcal{C}^{(2)}$, мы просто воспроизведем формулу лишь с первыми двумя членами в разложении (X.57). Физика задачи становится очевидной на этих примерах.

Используя затем (X.31), мы придем к

$$\mathcal{C}^{(2)} = \mathcal{C}'^{(2)} + \mathcal{C}''^{(2)}, \quad (\text{X.58})$$

где

$$\begin{aligned} n^2 \mathcal{C}'^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) &= - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} N^2 \int P_N \delta \bar{L}^{(12)} \times \\ & \quad \times \exp (-i L_3^0 \tau) (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)}) \times \\ & \quad \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \varphi_1(\mathbf{v}_3; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \end{aligned} \quad (\text{X.59})$$

и

$$\begin{aligned} n^2 \mathcal{C}''^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) &= - \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} N^2 \int P_N \delta \bar{L}^{(12)} d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \times \\ & \quad \times \frac{1}{i} \int_0^\tau \exp [-i L_3^0 (\tau - \tau')] \times \end{aligned}$$

¹⁾ См. Сандри и др. [74], Коэн [15].

$$\begin{aligned} & \times \{ (1 - P_N) \delta \bar{L}^{(13)} \exp(-iL_3^0 \tau') (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(23)}) + \\ & + (1 - P_N) \delta \bar{L}^{(23)} \exp(-iL_3^0 \tau') (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)}) \} \times \\ & \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \varphi_1(\mathbf{v}_3; t) d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{X.60})$$

Хотя эти уравнения выглядят уже значительно проще, чем вначале, они все же весьма сложны для понимания, и поэтому очень полезно иметь графическое представление описываемых ими физических процессов. Мы используем графы, в которых свободное движение каждой частицы представляется прямой линией, направленной вверх, так же как и направление возрастания времени по временной оси. Когда пара частиц a и b приходит в соприкосновение и взаимодействует в бинарном столкновении $\delta \bar{L}^{(ab)}$, мы изменяем направление прямых линий их траекторий. Например, член (X.59), включающий комбинацию $\delta \bar{L}^{(12)} \dots \delta \bar{L}^{(23)}$, представлен на фиг. X.2, a , а член (X.60), соответствующий последовательности $\delta \bar{L}^{(12)} \dots \delta \bar{L}^{(23)} \dots \delta \bar{L}^{(12)}$, — на фиг. X.2, b^1 .

Из фиг. X.2 сразу же обнаруживается замечательное различие членов, принадлежащих $\mathcal{C}'^{(12)}$ и $\mathcal{C}''^{(2)}$. В первом каждое из бинарных столкновений включает по крайней мере одну частицу, которая не сталкивалась прежде с частицами, участвующими в столкновении, и поэтому полностью некоррелирована с ними ²⁾. Однако такая некоррелированная последовательность бинарных столкновений уже рассчитывалась путем итерации больцмановского оператора столкновений $n\mathcal{C}^{(1)}$ [см. (X.49)]. Действительно, формальное решение уравнения

$$\partial_t \varphi_1 = n\mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) \quad (\text{X.61})$$

приводит к

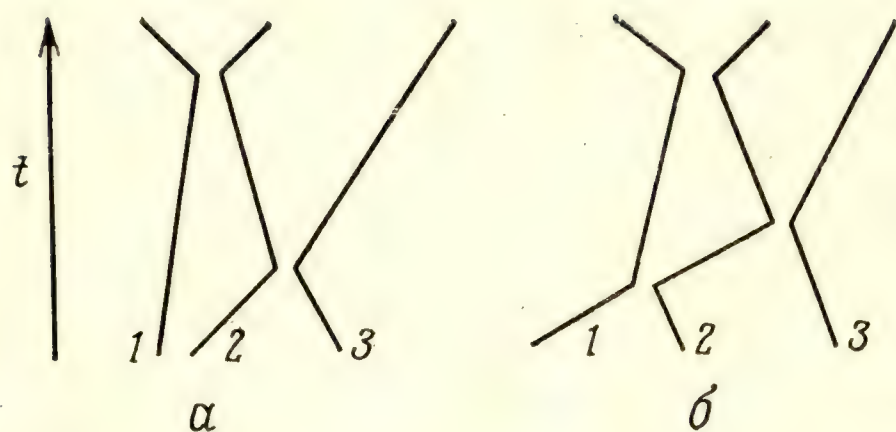
$$\varphi_1(t + \tau) = \varphi_1(t) + n\tau \mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) + \frac{n^2 \tau^2}{2!} \mathcal{C}^{(1)}(\mathbf{v}_1 | \mathcal{C}^{(1)}(\varphi_1(t))) + \dots \quad (\text{X.62})$$

и последний выписанный в (X.62) член точно соответствует двум последовательным некоррелированным столкновениям. Таким образом, чтобы не учитывать эти процессы дважды, мы должны иметь

$$\mathcal{C}'^{(2)} = 0. \quad (\text{X.63})$$

¹⁾ Оператор $\delta \bar{L}^{(ab)}$ [см. (X.34), (X.39)] включает два члена: один, называемый *членом прямого столкновения*, в которое входят частицы со скоростями $\mathbf{v}_a$ и $\mathbf{v}_b$, и второй — *член обратного столкновения*, в которое эти частицы входят со скоростями $\mathbf{v}'_a$ и $\mathbf{v}'_b$. В подробных вычислениях (см. Сенджерс [75] и цитируемую там литературу) следует использовать раздельное графическое представление для каждого из этих членов. Однако для общего рассмотрения совершенно достаточно данной графической техники.

²⁾ Вспомним, что начальным условием в (X.59), (X.60) является факторизованное распределение $\prod_{a=1}^3 \varphi_1(\mathbf{v}_a; t)$.



Фиг. X.2. Графическое представление разложения по парным столкновениям.

a — член в $\mathcal{C}'^{(2)}$; b — член в $\mathcal{C}''(r)$.

С другой стороны, на фиг. X.2, б показана коррелированная последовательность бинарных столкновений, а частицы 1 и 2, которые сталкиваются последними, уже сталкивались друг с другом в первом столкновении.

Такое различие между коррелированными и некоррелированными процессами может быть проведено аналогично (но несколько более осторожно) и в более сложных случаях, включающих 4, 5 и т. д. частиц, и приводит к очень важному свойству, а именно: *оператор столкновений $\mathcal{C}$ описывает все возможные коррелированные последовательности столкновений между любым числом частиц, т. е. вклад некоррелированных последовательностей столкновений равен нулю.* В доказательстве этого свойства решающую роль играет проекционный оператор $Q_N \equiv (1 - P_N)$, что мы теперь и проиллюстрируем путем установления равенства (X.63). Рассмотрим следующий множитель, появляющийся в (X.59):

$$I' = N^2 P_N \delta \bar{L}^{(12)} \exp(-i L_3^0 \tau) (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(13)} + \delta \bar{L}^{(23)}). \quad (X.64)$$

Из определения (VIII.12) для P_N и того факта, что $\delta \bar{L}^{(ab)}$ зависит только от относительного расстояния $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$, получим

$$\begin{aligned} I' = & \frac{N^2}{\Omega^3} \int \delta \bar{L}^{(12)}(\mathbf{r}_{12}) \times \exp[-i (L_0^{(1)} + L_0^{(2)}) \tau] \times \\ & \times \left[\delta \bar{L}^{(13)}(\mathbf{r}_{13}) + \delta \bar{L}^{(23)}(\mathbf{r}_{23}) - \frac{1}{\Omega} \int \delta \bar{L}^{(13)}(\mathbf{r}'_{13}) d\mathbf{r}'_{13} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Omega} \int \delta \bar{L}^{(23)}(\mathbf{r}'_{23}) d\mathbf{r}'_{23} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{21} d\mathbf{r}_{31}, \end{aligned} \quad (X.65)$$

где для оценки множителя $\exp(-i L_0^{(3)} \tau)$ было использовано свойство $P_N L_0^{(a)} = 0$ [см. (VIII.19)].

При поверхностном взгляде на это выражение может показаться, что последние два члена в скобках, включающие множитель Ω^{-1} , становятся пренебрежимо малыми с увеличением объема. Однако это не верно, так как эти члены (в отличие от первых двух в этих же скобках) не зависят от $\mathbf{r}_{13}$, что позволяет свободно

проинтегрировать их по этой переменной и приводит к компенсации множителя Ω . Таким образом, получим

$$I' \equiv 0, \quad (\text{X.66})$$

что и доказывает (X.63).

Мы оставим в качестве упражнения для читателя доказательство того, что для соответствующего множителя в $\mathcal{C}''$ [см. (X.60)]:

$$\begin{aligned} I'' = & N^2 P_N \delta \bar{L}^{(12)} \exp [-iL_3^0(\tau - \tau')] \times \\ & \times \{ (1 - P_N) \delta \bar{L}^{(13)} \exp (-iL_3^0 \tau') (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(23)}) + \\ & + (1 - P_N) \delta \bar{L}^{(23)} \exp (iL_3^0 \tau') (1 - P_N) (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)}) \}, \quad (\text{X.67}) \end{aligned}$$

для оператора P_N , встречающегося в комбинации $Q_N \equiv (1 - P_N)$, не происходит подобной компенсации. В (X.67) мы просто положили $(1 - P_N) \equiv 1$ в термодинамическом пределе.

С помощью этих результатов приходим к следующей формуле:

$$\begin{aligned} n^2 \mathcal{C}^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & i \int_0^\infty d\tau \lim_{\infty} N^2 \int P_N \left\{ \int_0^\tau \delta \bar{L}^{(12)} \exp [-iL_3^0(\tau - \tau')] \times \right. \\ & \times \{ \delta \bar{L}^{(13)} \exp (-iL_3^0 \tau') (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(23)}) + \\ & + \delta \bar{L}^{(23)} \exp (-iL_3^0 \tau') (\delta \bar{L}^{(12)} + \delta \bar{L}^{(13)}) \} d\tau' + \\ & \left. + \text{члены, включающие четыре } \delta \bar{L}^{(ij)} \right\} \times \\ & \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \varphi_1(\mathbf{v}_3; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \quad (\text{X.68}) \end{aligned}$$

Это выражение может быть сделано более наглядным путем использования представления в фурье-пространстве, введенного в гл. IX, разд. 2. Эти вычисления не содержат ничего нового, и мы можем быть весьма кратки.

1. Введем представление (IX.11) для P_N .
2. Используем правило матричного умножения (IX.10) с помощью (IX.13) и аналога (IX.15), который имеет вид [см. (IX.7), (X.39), (X.34)]

$$\begin{aligned} (\mathbf{f} | \delta \bar{L}^{(ab)} | \mathbf{f}') = & \frac{1}{\Omega} (\mathbf{f} | t^{(ab)} | \mathbf{f}') = \frac{ia^2}{\Omega} \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \times \\ & \times \{ \exp [-ia(\mathbf{k}'_a - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{e}] b_e^{(ab)} - \exp [ia(\mathbf{k}'_a - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{e}] \} \times \\ & \times \delta_{\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b, \mathbf{k}'_a + \mathbf{k}'_b} \prod_{c \neq a, b} \delta_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}'_c} d^2 \mathbf{e}. \quad (\text{X.69}) \end{aligned}$$

Это уравнение определяет оператор бинарного столкновения $t^{(ab)}$, который не зависит от объема.

3. Перейдем к пределу большого объема [см. (IX.9)].

4. Осуществим интегрирование по времени с помощью обрезающего множителя, как это было рассмотрено в (IX.23).

Таким образом, мы приходим (с учетом замечаний, сделанных на стр. 240) к

$$\begin{aligned}
 n^2 \mathcal{C}^{(2)}(\mathbf{v}_1 | \varphi_1(t)) = & \frac{n^2}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int d\mathbf{k} \times \\
 & \times \int \left\{ (0 | t^{(12)} | \mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \times \right. \\
 & \times \left[(\mathbf{k}_1 | t^{(13)} | \mathbf{k}_1) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2 | t^{(12)} | 0) + \right. \\
 & + (\mathbf{k}_1 | t^{(13)} | \mathbf{k}_3) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{32} - i\varepsilon)} (-\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 | t^{(23)} | 0) + \\
 & + (-\mathbf{k}_2 | t^{(23)} | -\mathbf{k}_2) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2 | t^{(12)} | 0) + \\
 & \left. \left. + (-\mathbf{k}_2 | t^{(23)} | -\mathbf{k}_3) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{13} - i\varepsilon)} (\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_3 | t^{(13)} | 0) \right] + \right. \\
 & \left. + \text{члены, включающие четыре } t^{(ij)} \right\} \times \\
 & \times \varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t) \varphi_1(\mathbf{v}_3; t) d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_3, \quad (\text{X.70})
 \end{aligned}$$

которое получено здесь для $d = 3$, но остается справедливым для любого числа измерений d при условии, что оператор $t^{(ij)}$ соответствующим образом изменен [см. (X.99)]. Можно показать, что этот довольно объемистый результат эквивалентен известному выражению Чо—Уленбека, если подставить в него явный вид члена, соответствующего последовательности из четырех парных столкновений ¹⁾.

Далее мы должны рассмотреть систему, в которой все частицы тождественны. Еще в гл. V показано, что бывает полезно (в частности, в задаче самодиффузии) рассматривать систему, в которой в начальный момент времени только частица 1 выведена из равновесия:

$$\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; 0) \neq \varphi_1^{\text{равн}}(\mathbf{v}_1) \quad (\text{X.71})$$

и

$$\varphi_1(\mathbf{v}_a; 0) = \varphi_1^{\text{равн}}(\mathbf{v}_a) \quad (a \neq 1). \quad (\text{X.72})$$

Фактически мы приходим к иллюстрации ранее развитой теории на примере самодиффузии. Приведенный выше результат изме-

¹⁾ См. Сенджерс [75] и цитированную там литературу.

няется в этом случае следующим образом. В марковской аппроксимации получим

$$\partial_t \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = C_s \varphi_{s,1}, \quad (\text{X.73})$$

где C_s — обобщенный оператор столкновений Лоренца. Этот линейный оператор имеет формальное разложение, аналогичное (X.50):

$$C_s = nC_s^{(1)} + n^2C_s^{(2)} + \dots \quad (\text{X.74})$$

Здесь $nC_s^{(1)}$ — оператор столкновений Больцмана—Лоренца [см. (V.170)] для твердых шаров и $n^2C_s^{(2)}$ — поправка Чо—Уленбека:

$$\begin{aligned} n^2C_s^{(2)}\varphi_{s,1}(t) &= \frac{n^2}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int d\mathbf{k} \times \\ &\times \int \{ \dots \} \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) \varphi_1^{\text{равн}}(v_3) d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_3, \end{aligned} \quad (\text{X.75})$$

которая получается из (X.70) простой заменой

$$\varphi_1(\mathbf{v}_1; t) \Rightarrow \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \text{ и } \varphi_1(\mathbf{v}_a; t) \Rightarrow \varphi_1^{\text{равн}}(v_a)$$

($a = 2, 3$). Чтобы избежать повторения, точки внутри скобок используются для представления выражения, содержащегося внутри аналогичных скобок (X.70).

Нет нужды говорить, что обобщенное кинетическое уравнение Лоренца справедливо при тех же самых допущениях и ограничениях, что и в случае тождественных частиц.

4. ФИЗИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК НЕАНАЛИТИЧНОСТИ В РАЗЛОЖЕНИИ ПО СТЕПЕНЯМ ПЛОТНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА

Воскрешая в памяти трудности, с которыми мы уже сталкивались при рассмотрении нелинейного уравнения Больцмана (гл. IV), мы не удивимся тому, что почти ничего неизвестно о нелинейном трехчастичном операторе столкновений (X.70). В частности, для него не имеется H -теоремы. Мы можем только показать, что максвелловское распределение является стационарным решением:

$$\mathcal{C}^{(2)}(\mathbf{v}_2 | \varphi_1^{\text{равн}}) = 0. \quad (\text{X.76})$$

Однако мы видели, что в пределе разреженного газа коэффициенты переноса могут быть вычислены из линеаризованного однородного оператора Больцмана (гл. V), который проще для расчетов. Аналогичным образом мы ожидаем, что коэффициенты переноса в газе средней плотности могут быть получены из линеаризованного оператора Чо—Уленбека или (для самодиффузии) из его лоренцевых форм. Как, например, следовало бы изменить

выражение (V.177) для коэффициента самодиффузии D при возрастании плотности? Естественным предположением является разложение D в ряд следующего вида:

$$D \stackrel{?}{=} \frac{1}{n} (D^{(1)} + nD^{(2)} + n^2D^{(3)} + \dots), \quad (\text{X.77})$$

где коэффициенты $D^{(1)}, D^{(2)} \dots$ не зависят от плотности, а член $n^{-1}D^{(1)}$ описывает предел низкой плотности, представляя собой просто величину D из гл. V. Какова тогда микроскопическая интерпретация поправок $D^{(2)}, D^{(3)} \dots$? Априори мы ожидаем два типа эффектов ¹⁾.

1. Вместо того чтобы удерживать лишь двухчастичные столкновения, мы должны были бы теперь последовательно добавлять тройные, четверные и т. д. столкновения.
2. Необходимо принимать во внимание пространственные корреляции между частицами, возникающие в результате их взаимодействия.

В ч. Г (гл. XII) мы формально обоснуем эту интуитивную догадку. Пока согласимся с этим без дальнейших дискуссий. Кроме того, при рассмотрении эффектов, связанных с повышением плотности, ограничимся столкновительным аспектом (1), который ставит наиболее сложные задачи и включает важные физические явления. Возникает вопрос: как влияют многократные столкновения на коэффициенты переноса? Вновь положимся на интуицию. Отметим, что в пределе разреженного газа все коэффициенты переноса включают матричные элементы (взяты по соответствующим функциям в пространстве скоростей) обратного линеаризованного оператора Больцмана (или Больцмана—Лоренца). Для самодиффузии выражение (V.177) можно записать как

$$\frac{1}{n} D^{(1)} \sim \frac{1}{nC_s^{(1)}}. \quad (\text{X.78})$$

Простейшим обобщением этого результата является соотношение

$$D \sim \frac{1}{C_s}, \quad (\text{X.79})$$

¹⁾ Для других коэффициентов переноса (например, вязкости) мы должны также учитывать потенциальную часть диссипативных потоков [ср., например, (VII.138), (VII.139) для тензора давления и их предел низкой плотности (IV.133)]. В этом случае вклад не таков, как для потока самодиффузии, который имеет чисто кинетическое происхождение.

которое должно быть справедливо при произвольной плотности. С помощью (X.74) и (X.77) мы вновь получим (X.78), разлагая (X.79) по степеням плотности n . Кроме того, имеем ¹⁾

$$D^{(2)} \sim \frac{1}{C_s^{(1)}} C_s^{(2)} \frac{1}{C_s^{(1)}} \quad (\text{X.80})$$

и аналогичные формальные выражения для членов высшего порядка $D^{(3)}, \dots$. Уравнение (X.80) и соответствующие выражения для других коэффициентов переноса (которые включают линеаризованную форму оператора $\mathcal{C}^{(2)}$ Чо—Уленбека) показывают, что вычисление первой поправки в разложениях по плотности коэффициентов переноса требует детального анализа $C_s^{(2)}$ и $\mathcal{C}^{(2)}$ (линеаризованного). Замечательно то, что несмотря на их сложность, эти операторы могут быть успешно определены, приводя, например, к численному выражению для $D^{(2)}$. Не приходится говорить, насколько трудно выполнить такие вычисления ²⁾.

Одна из основных трудностей связана с большим числом интегралов. Поэтому некоторые задачи исследовались для случая двумерных твердых дисков, для которых формальный аппарат тот же, но интегралы проще. Весьма неожиданно было получено, что ³⁾

$$D^{(2)} \sim C_s^{(2)} = \infty \quad (d = 2) \quad (\text{X.81})$$

и аналогичный (бесконечный) ответ для других коэффициентов переноса. Найдено также, что такая же расходимость встречается в трехмерном случае для поправки $D^{(3)}$ (и четырехчастичного оператора $C_s^{(3)}$)

$$D^{(3)} \sim C_s^{(3)} = \infty \quad (d = 3). \quad (\text{X.82})$$

Конечно, по крайней мере в трехмерном случае коэффициенты переноса могут быть измерены экспериментально. Они оказываются конечными! Уравнения (X.81), (X.82) просто отражают неадекватность аналитичности разложения по степеням плотности (X.77). Действительно, довольно скоро обнаружили, что разложение (X.77) в трехмерном случае следовало бы заменить на

$$D = \frac{1}{n} (D^{(1)} + nD^{(2)} + n^2 \ln n D'^{(3)} + \dots) \quad (d = 3) \quad (\text{X.83})$$

с логарифмическим членом, который не может быть разложен в ряд вблизи $n = 0$. (Коэффициент $D'^{(3)}$ сложно рассчитать, и его точное значение еще не найдено ⁴⁾.)

¹⁾ Поскольку мы не учитываем пространственные корреляции между частицами, в (X.80) содержатся не все вклады в $D^{(2)}$. Однако в дополнительных членах отсутствуют аномалии, обсуждаемые ниже.

²⁾ См. Сенджерс [75] и цитированную там литературу.

³⁾ Подробный исторический обзор см. в книге Браша [10].

⁴⁾ См. Помо и Жервуа [68], а также цитированную там литературу.

В двумерном случае задача представляется еще более сложной и в значительной степени неопределенной. В частности, модель не доступна экспериментальной проверке. Однако, по общему мнению, *в соответствии с модельным рассмотрением* коэффициенты переноса либо существуют, либо не существуют вовсе. Например, для случая движущихся твердых дисков предполагается, что $D = \infty$. С другой стороны, для так называемой лоренцевой модели, в которой молекула движется среди фиксированных рассеивающих центров, есть уверенность в возможности (не строго, конечно) вычислить коэффициент самодиффузии. Результат равен [85]

$$D = \frac{2a}{5} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \left[\frac{8a^2 n}{3} - \frac{1}{2} \left(\frac{8}{3} \right)^2 (a^2 n)^2 \ln(a^2 n) + O(n^2) \right]^{-1}$$

($d = 2$, модель Лоренца), (X.84a)

а его начальные члены разложения имеют вид

$$D = \frac{1}{n} (D^{(1)} + n \ln n D'^{(2)} + \dots) \quad (d = 2, \text{ модель Лоренца}).$$

(X.84b)

Соответствующее выражение в трехмерном случае записывается в виде

$$D = \frac{4a}{3} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} [\pi a^3 n + c_2 (a^3 n)^2 + 0,215 \dots (a^3 n)^3 \ln(a^3 n) + \dots]^{-1}$$

($d = 3$, модель Лоренца). (X.85)

Здесь c_2 — некоторый численный коэффициент.

Чтобы получить теоретическое обоснование этих неожиданных и важных результатов, потребуется вскоре совершить рискованный прыжок также и в математическом формализме. Это задача сложная, так что в результате легко заблудиться в дебрях математических вычислений. Поэтому в оставшейся части этого раздела разумнее обрести вначале определенное физическое понимание источников этих расхождений. В разд. 5 дается представление о переводе нашей качественной картины на язык математики.

Поскольку мы уже знаем, что размерность играет в задаче существенную роль, рассмотрим еще раз физику оператора трехчастичного столкновения Чо—Уленбека для произвольной размерности. В разд. 3.2 показано, что этот оператор дает частоту корреляционной последовательности бинарных столкновений заданной частицы 1 с двумя произвольными частицами 2 и 3. Предположим, что в нулевой момент времени происходит столкновение (12). Тогда среднюю частоту таких столкновений можно оценить как [см. (IV.191)]

$$v_{\text{рел}} \approx a^{d-1} n \langle v \rangle. \quad (\text{X.86})$$

В более поздний момент времени t , лежащий в интервале $\tau, \tau + d\tau$, вероятность столкновения частицы 2 с произвольной частицей 3 равна $v_{\text{рел}} d\tau^1$. Однако если мы потребуем, чтобы процесс (23) был таким, чтобы частицы 1 и 2 в будущем вновь столкнулись (это является условием наличия коррелированной последовательности; фиг. X.2, б), скорость частицы 2 после соударения (23) должна находиться в телесном угле, под которым частица 1 видна из точки столкновения (23). Для больших τ такое ограничение уменьшает вероятность подобного столкновения в $a^{d-1}/(\langle v \rangle \tau)^{d-1}$ раз (возрастание расстояния между первой и второй частицами за время τ аппроксимируется как $\langle v \rangle \tau$). Отсюда для этого процесса получим

$$\frac{(a^{d-1})^2 d\tau}{\langle v \rangle^{d-2} \tau^{d-1}}. \quad (\text{X.87})$$

Умножая (X.86) на (X.87) мы видим, что частота трехчастичных столкновений, в которых существует промежуточное бинарное столкновение за интервал времени $(\tau, \tau + d\tau)$, равна

$$\frac{(a^{d-1})^3 n^2 d\tau}{\langle v \rangle^{d-3} \tau^{d-1}}. \quad (\text{X.88})$$

Чтобы получить оценку полной частоты трехчастичных столкновений, мы должны проинтегрировать (X.88) по τ , начиная от нижнего предела (порядка $a/\langle v \rangle$) (здесь наш анализ размерностей становится слишком грубым). Получим

$$n^2 C_s^{(2)} \approx \frac{a^{3(d-1)} n}{\langle v \rangle^{d-2}} \int_{a/\langle v \rangle}^{\infty} \frac{d\tau}{\tau^{d-1}}. \quad (\text{X.89})$$

Сравнивая с частотой двухчастичных столкновений (X.86), получаем отношение

$$\frac{n^2 C_s^{(2)}}{n C_s^{(1)}} \approx a^d n \int_1^{\infty} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}^{d-1}}. \quad (\text{X.90})$$

Здесь мы ввели безразмерное время

$$\tilde{\tau} = \frac{\tau \langle v \rangle}{a}. \quad (\text{X.91})$$

Интеграл в (X.90) в трехмерном случае конечен, и мы вновь получаем свойства, постулированные в гл. VIII, а именно: трехчастичное столкновение появляется как поправка порядка $(a^3 n)$

¹⁾ При таком анализе размерностей мы можем игнорировать различие между вероятностью столкновения в малый интервал времени $d\tau$ и вероятностью числа таких столкновений.

к $C_s^{(1)}$ в больцмановском пределе. С другой стороны, для $d = 2$ получим

$$\frac{n^2 C_s^{(2)}}{nC_s^{(1)}} \approx a^2 n \int_1^\infty \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}} \quad (d = 2) \quad (X.92)$$

и интеграл, умноженный на $a^2 n$, равен бесконечности. В этом случае из (X.80) вновь следует предполагавшийся результат $D^{(2)} = \infty$. Так как мы собираемся сравнивать различные расходящиеся интегралы, удобно заменить бесконечный верхний предел интеграла произвольно большим, но конечным безразмерным временем $\tilde{T}$. Тогда интегралы, расходящиеся на бесконечности, заменятся на более удобные для сравнения, зависящие от $\tilde{T}$ большие величины. Таким образом, (X.92) переписется как

$$\frac{n^2 C_s^{(2)}}{nC_s^{(1)}} \approx a^2 n \int_1^{\tilde{T}} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}} = a^2 n \ln \tilde{T} \quad (d = 2) \quad (X.93)$$

Теперь легко понять, почему эта расходимость физически бессмысленна. Действительно, из (X.93) видно, что расходимость обусловлена такими взаимными положениями частиц, в которых частицы 1 и 2 (см. специфический пример на фиг. X.2, б) проходят большой путь ($R \approx a\tilde{T} \rightarrow \infty$), прежде чем столкнуться вновь. Но эти три частицы 1, 2 и 3 не изолированы. В течение такого длительного пути частицы 1 и 2 встретятся с другими частицами i ($i \neq 1, 2, 3$) и произойдет их рассеяние. Приведенное выше описание справедливо лишь до тех пор, пока частицы 1 и 2 могут двигаться свободно, и, согласно грубой оценке, это время имеет порядок времени между двумя столкновениями, которое дается безразмерным временем релаксации

$$\tilde{\tau}_{\text{рел}} \approx (a^2 n)^{-1} \quad (d = 2). \quad (X.94)$$

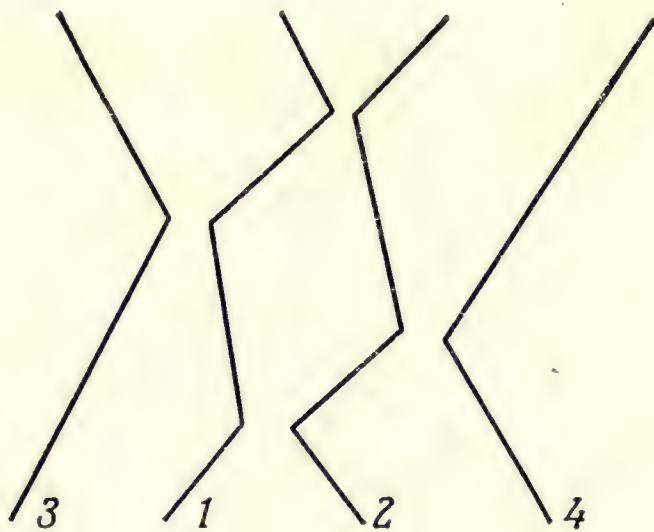
Для $\tilde{\tau} > \tilde{\tau}_{\text{рел}}$ другие частицы системы действуют как экран, предотвращающий вторичное столкновение. Таким образом, разумно допустить, что интеграл в (X.93) естественным образом обрезается при $\tilde{\tau} \approx \tilde{\tau}_{\text{рел}}$. Тогда вместо (X.93) получим выражение

$$\frac{n^2 C_s^{(2)}|_{\text{обрез}}}{nC_s^{(1)}} \approx a^2 n \int_1^{(a^2 n)^{-1}} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}} = -a^2 n \ln(a^2 n), \quad (X.95)$$

которое объясняет логарифмическую зависимость в (X.93).

Аналогичный анализ распространяется и на четырехчастичные столкновения (соответствующие супероператору $C_s^{(3)}$ Чо—Улен-

Фиг. X.3. Вклад в супероператор
Чо—Уленбека.



бека). Процесс такого типа, представленный на фиг. X.3, приводит к вкладу порядка

$$\frac{n^3 C_s^{(3)}}{nC_s^{(1)}} \approx (a^d n)^2 \int_1^{\tilde{T}} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}^{d-2}}, \quad (\text{X.96})$$

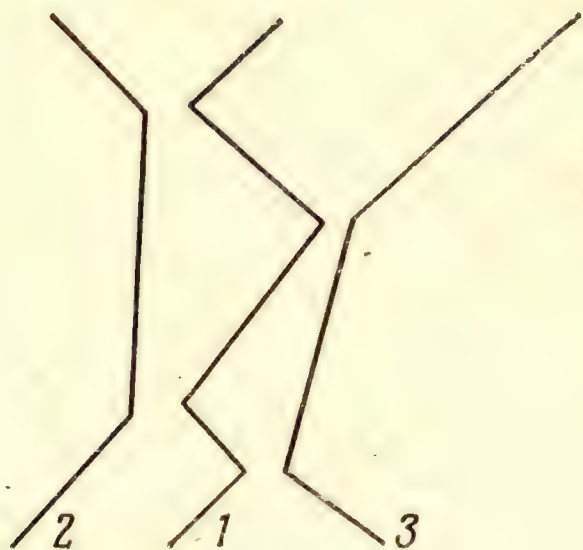
который расходится как $\ln \tilde{T}$ для $d = 3$ и сразу же ведет к (X.82). Вводя обрезания на временах $\tilde{\tau}_{\text{рел}} \approx (a^d n)^{-1}$, получаем

$$\frac{n^3 C_s^{(3)}|_{\text{обрез}}}{nC_s^{(1)}} \approx - (a^3 n)^2 \ln(a^3 n) \quad (d = 3) \quad (\text{X.97})$$

в соответствии с (X.83).

Прежде чем закончить наше качественное рассмотрение, сделаем несколько дополнительных замечаний.

1. Аргументация, ведущая к (X.95), представляется разумной, но она не оставляет места для отмеченной ранее возможности того, что коэффициенты переноса не будут существовать в двумерном случае. Сама аргументация основывается на допущении, что распространение возмущений в жидкости обрезается на расстояниях порядка средней длины свободного пробега $\lambda_{\text{рел}} \approx a\tau_{\text{рел}}$. Однако в гл. V показано, что существуют слабо затухающие гидродинамические моды, распространяющиеся на расстояния, большие, чем $\lambda_{\text{рел}}$. Для этих мод вообще не справедлива аргументация, ведущая к выражению (X.95) для двумерных систем. Расходимость сохраняется в силу того, что экранирующий эффект, обусловленный частицами жидкости, не достаточно силен. Лишь для лоренцева газа наши соображения справедливы в двумерном случае, так как в этой модели можно показать, что гидродинамические моды не играют существенной роли, т. е. результат (X.85) остается справедливым. Для трехмерных систем оказывается, что эти гидродинамические моды в конечном итоге не влияют существенно на



Фиг. X.4. Пример вклада четырех-
парных столкновений в $n^2 C_s^{(2)}$.

справедливость нашего качественного анализа. Это проверяется в следующем разделе.

2. В нашем обсуждении мы пренебрегали высшими порядками повторных столкновений. Например, в случае $C_s^{(2)}$ это соответствует включению членов операторов четырехпарных столкновений [см. (X.68)]. Однако соображения размерности показывают, что эти члены расходятся слабее, чем рассмотренные нами, и могут быть отброшены. Например, легко показать, что граф на фиг. X.4 приводит к поправке порядка

$$(a^n) \int_1^{\tilde{\tau}} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}^{2(d-1)}}, \quad (\text{X.98})$$

которая сходится даже в случае $d = 2$.

3. Из оценок (X.96) для $d = 2$ мы видим, что расходимость $C_s^{(3)}$ хуже, чем у $C_s^{(2)}$. Поэтому мы должны устранить также и эту расходимость. То же остается верным и для $C_s^{(4)}$, $C_s^{(5)}$, ... Аналогично, в трехмерном случае мы найдем, что расходимость членов последовательно ухудшается с ростом порядка $C_s^{(3)}$, $C_s^{(4)}$, $C_s^{(5)}$, ... В следующем разделе показано, каким образом математический формализм позволяет нам полностью исключить эти плохо сходящиеся вклады.

5. ВВЕДЕНИЕ В МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСХОДИМОСТЕЙ И ИХ УСТРАНЕНИЕ ¹⁾

5.1. Дальнейший анализ оператора Чо—Уленбека $C_s^{(2)}$

Оператор Чо—Уленбека не расходится при $d = 3$, но, как показало обсуждение в разд. 4, расходится при $d = 2$. Даже в трехмерном случае детальный анализ этого оператора является многообещающим.

¹⁾ Этот раздел может быть пропущен при первом чтении.

Ограничившись лоренцевой задачей, мы начнем с выражения (X.75), одинаково справедливого для $d = 3$ и $d = 2$ (конечно, при условии надлежащей интерпретации $dk \dots$ как $d^3k \dots$ или d^2k , соответственно). Единственное различие связано с точным видом матричных элементов $t^{(ab)}$. В трехмерном случае эти элементы определяются выражением (X.69), тогда как для $d = 2$ они даются выражением

$$(\mathbf{f} | t^{(ab)} | \mathbf{f}') = a \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \{ \exp[-ia(\mathbf{k}'_a - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{e}] b_e^{(ab)} - \exp[ia(\mathbf{k}'_a - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{e}] \} \delta_{\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b, \mathbf{k}'_a + \mathbf{k}'_b} \prod_{c \neq a, b} \delta_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}'_c} d\mathbf{e}, \quad (\text{X.99})$$

где $\mathbf{e}$ — единичный вектор на плоскости, а $d\mathbf{e}$ — дифференциал его телесного угла.

Основное упрощение предполагается произвести путем анализа размерностей в разд. 5. Если эта картина верна, то расходимость обусловлена процессами столкновения, распространяющимися на большие расстояния, или, говоря языком фурье-пространства, при малых волновых числах. Проверяя (X.75), мы ограничимся тогда частью $\mathbf{k}$ -интеграла для $k < k_0$, где k_0 — некоторое обрезание, гораздо меньшее, чем a^{-1} .

В этом вкладе, обозначенном через $\delta C_s^{(2)}$, мы можем заменить все матричные элементы $t^{(ab)}$ их значениями при $k = 0$ ¹⁾

$$(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b | t^{(ab)} | \mathbf{k}'_a, \mathbf{k}'_b) \approx (0 | t^{(ab)} | 0) (k_a, k_b, k'_a, k'_b \lesssim k_0). \quad (\text{X.100})$$

В силу определений (X.69), (X.99) это означает, что

$$(0 | t^{(ab)} | 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b) = 0; \quad (\text{X.101})$$

мы тогда опускаем член, возникающий из второго множителя в скобках (X.75), получая

$$\begin{aligned} n^2 \delta C_s^{(2)} \varphi_{s,1} &= \frac{n^2}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \times \\ &\times \left\{ (0 | t^{(13)} | 0) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (0 | t^{(12)} | 0) + \right. \\ &+ (0 | t^{(23)} | 0) \left[\frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (0 | t^{(12)} | 0) + \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{13} - i\varepsilon)} (0 | t^{(13)} | 0) \right] \Big\} \times \\ &\times \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) \varphi_1^{\text{равн}}(v_3) d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_3. \quad (\text{X.102}) \end{aligned}$$

Это выражение приводится к гораздо более простому виду, если учесть следующие свойства $t^{(ab)}$ -операторов. Во-первых, определение $t^{(ab)}$ сразу дает

$$\int (0 | t^{(ab)} | 0) [\Phi(\mathbf{v}_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b) + \Phi(\mathbf{v}_b) \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{v}_b] \equiv C_a^{(1)} \Phi, \quad (\text{X.103})$$

¹⁾ См. объяснение обозначений на стр. 240.

где $C_a^{(1)}$ — линейризованный больцмановский оператор столкновений для твердых шаров, обозначенный просто через C в гл. V [см. (V.3) и (IV.34), (IV.41)]. Верхний индекс (1) добавлен для указания на то, что этот оператор включает только одну «немую» частицу, и обычно появляется в комбинации $nC_a^{(1)}$, а индекс a служит для напоминания о том, что (X.103) имеет отношение к функциям переменной $\mathbf{v}_a$. Итак, имеем

$$C_a^{(1)}\Phi \equiv a^{d-1} \int d\mathbf{v}_b \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) [\Phi(\mathbf{v}'_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_b) + \\ + \Phi(\mathbf{v}'_b) \varphi_1^{\text{равн}}(v'_a) - \Phi(\mathbf{v}_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b) - \Phi(\mathbf{v}_b) \varphi_1^{\text{равн}}(v_a)] d^{d-1}\mathbf{e}. \quad (\text{X.104})$$

Аналогично

$$\int (0 | t^{(ab)} | 0) \Phi(\mathbf{v}_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b) d\mathbf{v}_b \equiv C_{s,a}^{(1)}\Phi, \quad (\text{X.105})$$

где $C_{s,a}^{(1)}$ — оператор столкновений Больцмана—Лоренца (V.170) от переменной скорости $\mathbf{v}_a$:

$$C_{s,a}^{(1)}\Phi \equiv a^{d-1} \int d\mathbf{v}_b \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{ab}) [\Phi(\mathbf{v}'_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b) - \\ - \Phi(\mathbf{v}_a) \varphi_1^{\text{равн}}(v_b)] d^{d-1}\mathbf{e}. \quad (\text{X.106})$$

Уравнения (X.104), (X.106) справедливы для произвольной функции $\Phi(\mathbf{v}_a)$ и остаются справедливыми, если эта функция зависит от другой переменной скорости, скажем $\mathbf{v}_c$ ($c \neq a, b$), которая играет в этом случае роль параметра. Можно показать, каким образом это замечание помогает упростить (X.102), рассматривая первый член в этой формуле, который мы перепишем в виде

$$\mathcal{T} \equiv \frac{n^2}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} d\mathbf{v}_2 \int (0 | t^{(13)} | 0) \times \\ \times \left[\frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) \right] \varphi_1^{\text{равн}}(v_3) d\mathbf{v}_3, \quad (\text{X.107})$$

записывая интеграл по $\mathbf{v}_3$ слева от $t^{(13)}$. Выражение в скобке в (X.107) является функцией $\mathbf{v}_1$ (параметрически зависящей также от $\mathbf{v}_2$), и поэтому возможно использование (X.105). Получим

$$\mathcal{T} = \frac{n^2}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \times \\ \times C_{s,1}^{(1)} \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) d\mathbf{v}_2. \quad (\text{X.108})$$

Уравнение (X.103) аналогично можно использовать для преобразования последних двух членов в скобке в (X.102). Тогда придем к следующему результату:

$$\begin{aligned} n^2 \delta C_s^{(2)} \varphi_{s,1} &= \frac{n}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(ab)} | 0) \times \\ &\times \left[\frac{1}{i(k \cdot v_{12} - i\varepsilon)} (nC_{s,1}^{(1)} + nC_2^{(1)}) \frac{1}{i(k \cdot v_{12} - i\varepsilon)} \right] \times \\ &\times (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(v_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) dv_2. \end{aligned} \quad (\text{X.109})$$

Для $d = 2$ расходимость этого выражения кажется очевидной. Действительно, когда $\varepsilon \rightarrow 0$, интеграл по k равен

$$\int_{k < k_0} \frac{dk}{k} = \ln k \Big|_0^{k_0}, \quad (\text{X.110})$$

и логарифмическая расходимость при малых k , казалось бы, аналогична расходимости при больших временах в (X.93). Однако это неверно, так как для осуществления интегрирования по времени в промежуточном уравнении (X.68) мы были вынуждены (способом, который может быть сделан строгим) ввести обрезающий множитель ε , который необходимо было оставлять конечным до самого конца вычислений. В частности, вблизи $k = 0$

$$[(k \cdot v_{12}) - i\varepsilon]^{-1} \neq (k \cdot v_{12})^{-1}, \quad (\text{X.111})$$

и оценка (X.110) несправедлива. При корректном вычислении (X.109) следует принимать во внимание этот множитель ε , так же как и характер операторов $C_{s,1}^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$ [в частности, их действие на множитель $(k \cdot v_{12} - i\varepsilon)^{-1}$, стоящий справа от них]. Однако эти сложные вычисления, кратко приведенные в приложении И, подтверждают результат, полученный с помощью грубых предположений, приводящих к (X.110).

5.2. Кольцевой оператор

Отметим теперь, каким образом многие исследователи пытаются избавиться от расходимости, присутствующей в (X.109) (для $d = 2$), включая в математический аппарат идею экранирования на средней длине свободного пробега вследствие множественных столкновений. Как уже отмечалось, такая попытка не имеет успеха в общем случае для двумерных систем, но, к счастью, дает нам соответствующее (неаналитическое, но нерасходящееся) выражение для трехмерного случая. Подробный анализ этой задачи сложен, и мы предпочтем применить по возможности аргументы, предлагающие разумный (хотя и безуспешный в двумерном случае) путь избавления от расходимости, и представить физические соображения, поддерживающие нашу процедуру.

Рассмотрим для начала член в скобках в (X.109). Очевидно, что он является первым членом в разложении по степеням плотности выражения

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon) - nC_{s,1}^{(1)} - nC_2^{(1)}} - \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \right] = \\ & = \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (nC_{s,1}^{(1)} + nC_2^{(1)}) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} + \\ & + \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (nC_{s,1}^{(1)} + nC_2^{(1)}) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \times \\ & \times (nC_{s,1}^{(1)} + nC_2^{(1)}) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{X.112})$$

Таким образом, ограничиваясь порядком n , мы можем заменить выражение в скобках в (X.109) на левую часть (X.112). При этом результаты не будут различаться. Точнее, если мы определим новый оператор $\delta C_s^{\text{кольц}}$, называемый *кольцевым оператором* (по причине, указанной ниже), выражением ¹⁾

$$\begin{aligned} \delta C_s^{\text{кольц}} \varphi_{s,1} &= \frac{n}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \times \\ & \times \left[\frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon) - nC_{s,1}^{(1)} - nC_2^{(1)}} - \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \right] \times \\ & \times (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) d\mathbf{v}_2, \end{aligned} \quad (\text{X.113})$$

то формально получим

$$\delta C_s^{\text{кольц}} \varphi_{s,1} = n^2 \delta C_s^{(2)} \varphi_{s,1} + \mathcal{O}(n^3). \quad (\text{X.114})$$

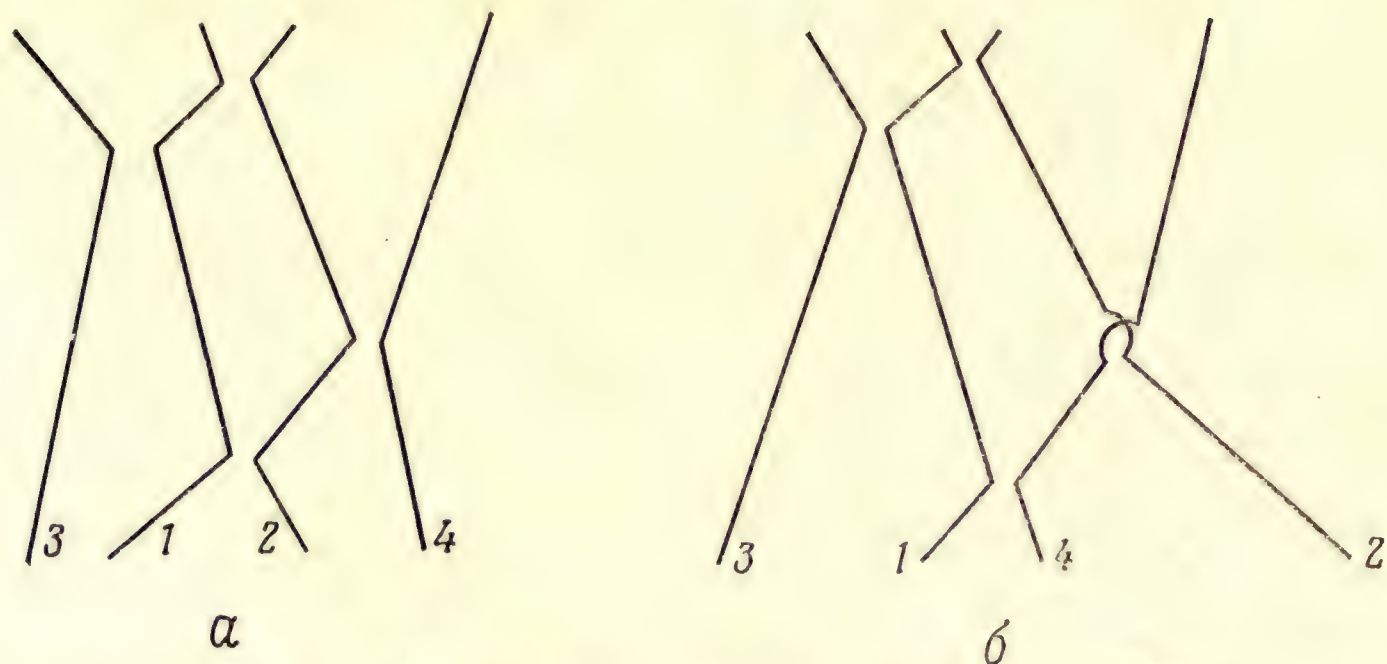
В $\delta C_s^{\text{кольц}}$, кроме $n^2 \delta C_s^{(2)}$, мы имеем ряд дополнительных членов порядка (формально) $n^3, n^4, \dots$. Каков смысл этих членов? Найдем, например, из (X.112) вклад порядка n^3 , включающий следующую комбинацию (с опущенными множителями, не имеющими здесь значения):

$$\begin{aligned} & n^3 \int_{k < k_0} (0 | t^{(12)} | 0) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} C_{s,1}^{(1)} \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \times \\ & \times C_2^{(1)} \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) d^d k. \end{aligned} \quad (\text{X.115})$$

¹⁾ Если бы мы не разлагали t -матрицы по малым k и не ограничили k -интеграл областью $k < k_0$, то (X.31) указывало бы на то, что член в (X.113), включающий $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)^{-1}$, равен нулю, так как в этом случае он содержал бы

$$\int d^d k (0 | t^{(12)} | \mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2) \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} (\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2 | t^{(12)} | 0).$$

После сделанных аппроксимаций это не справедливо. Однако окончательное выражение при $k = 0$ не имеет особенностей и поэтому не представляет здесь интереса. Из этих соображений мы опускаем последний член в скобках (X.113) при дальнейших вычислениях.

Фиг. X.5. Графы вкладов (X.115) в $n^3 C_s^{(3)}$.

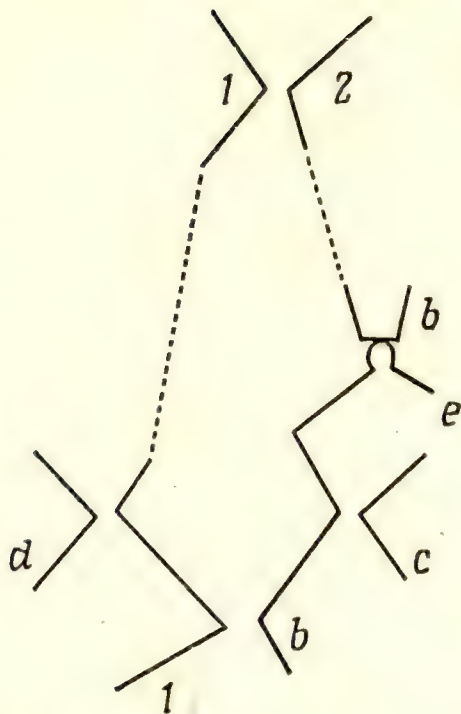
Если вспомнить, что линейаризованный больцмановский оператор $C_a^{(1)}$ в (X.103) включает члены, в которых неравновесное распределение Φ относится соответственно к данной частице a или «немой» частице b , то мы сразу увидим, что (X.115) описывает процессы, представленные двумя графами на фиг. X.5 (отметим на фиг. X.5, б пересечение двух траекторий, обусловленное топологией этого графа).

Анализ размерностей в предыдущей главе показал [см. фиг. X.3 и выражение (X.88)], что такие графы соответствуют вкладам в супероператор Чо—Уленбека $n^3 C_s^{(3)}$, которые расходятся

при $d = 2$ и $d = 3$ (как $\int_1^{\tilde{\tau}} d\tilde{\tau} / \tilde{\tau}^{d-2}$). То же остается справедли-

вым для других членов порядка n^3 в $\delta C_s^{\text{кольц}}$. Подробный анализ, кратко приведенный ниже, показывает, что кольцевой оператор включает все наиболее расходящиеся вклады порядка n^3 .

Если мы рассмотрим члены порядка n^l в формальном разложении $\delta C_s^{\text{кольц}}$, то найдем, что они имеют кольцевую структуру, представленную на фиг. X.6. Легко обосновать термин «кольцевая структура», которым обозначаются эти графы. Оператор $\delta C_s^{\text{кольц}}$ описывает последовательность бинарных столкновений, которая начинается с взаимодействия (1b) в момент времени $\tau = 0$ (возможно, что $b = 2$). Затем обе частицы распространяются независимо, но несвободно, они сталкиваются (бинарно) произвольное число раз с «немыми» частицами $c, d, e, \dots$ (этому соответствует замена пропагатора свободного движения $[ik \cdot v_{12} - i\epsilon]^{-1}$ на $[(ikv_{12} - i\epsilon) - nC_{s,1}^{(1)} - nC_2^{(1)}]^{-1}$). И, наконец, частица 1 сталкивается с частицей 2. Результирующий граф, состоящий из двух ветвей, асимметрично замкнут. Одна ветвь образована траекторией частицы 1, претерпевающей ряд столкновений (в соответствии с оператором $C_{s,1}^{(1)}$) с «немыми» частицами. Вдоль другой



Фиг. X.6. Замкнутый граф.

ветви номер частицы может меняться (или не меняться) в каждом столкновении с единственным ограничением, чтобы частица 2 заканчивала ветвь. Это связано с тем [как уже обсуждалось в связи с (X.115) и фиг. X.5)], что линеаризованный больцмановский оператор $S_2^{(1)}$ включает два члена в, которых индексы равновесной и неравновесной частиц меняются местами.

Основное свойство этих кольцевых графов заключается в том, что в любом порядке n^l они исчерпывают класс наиболее расходящихся вкладов в $S_s^{(1)}$.

Подробное доказательство этого утверждения довольно длинно, и мы просто набросаем его основные пункты. Во-первых, отметим, что кольцевой член порядка n^l включает $(l + 1)$ бинарных столкновений между $(l + 1)$ частицами. Во-вторых, мы оценим их характерные частоты, принимая во внимание следующие обстоятельства.

1. Для первого столкновения (1 b) при $\tau = 0$ имеем частоту

$$a^{d-1} n \langle v \rangle. \quad (\text{X.116})$$

2. Второе, третье, ..., $(l - 1)$ -е столкновения, происходящие соответственно во временных интервалах $(\tau_2, \tau_2 + d\tau_2)$, $(\tau_3, \tau_3 + d\tau_3)$, ..., $(\tau_{l-1}, \tau_{l-1} + d\tau_{l-1})$ (с $\tau_2 < \tau_3 < \dots < \tau_{l-1}$), имеют каждое вероятность

$$a^{d-1} n \langle v \rangle d\tau_i \quad (i = 2, 3, \dots, l - 1). \quad (\text{X.117})$$

3. Полная вероятность l -го столкновения $a^{d-1} n \langle v \rangle d\tau_l$ должна быть уменьшена в

$$\frac{a^{d-1}}{(\langle v \rangle \tau_l)^{d-1}} \quad (\text{X.118})$$

раз, чтобы гарантировать столкновение частицы 2 с частицей 1 в $(l + 1)$ -м бинарном столкновении. Таким образом, получаем множитель

$$a^{d-1} n \langle v \rangle \left(\frac{a}{\langle v \rangle \tau_l} \right)^{d-1} d\tau_l. \quad (\text{X.119})$$

Полная частота получается путем интегрирования по $\tau_2, \dots, \tau_l$

$$\begin{aligned} \delta C_s^{\text{кольца}}(l) &\approx (a^{d-1} n \langle v \rangle)^l \left(\frac{a}{\langle v \rangle} \right)^{d-1} \int_{a/\langle v \rangle}^{\tilde{T}_{a/\langle v \rangle}} \frac{d\tau_l}{\tau_l^{d-1}} \int_{a/\langle v \rangle}^{\tau_l} d\tau_{l-1} \dots \int_{a/\langle v \rangle}^{\tau_3} d\tau_2 \approx \\ &\approx (a^d n)^l \int_1^{\tilde{T}} \frac{d\tilde{\tau}}{\tilde{\tau}^{d+1-l}} \end{aligned} \quad (\text{X.120})$$

в безразмерных переменных $\tilde{\tau} = (\langle v \rangle \tau_l / a)$. Отметим, что этот результат согласуется с (X.90) и (X.96) для $l = 2$ и $l = 3$ соответственно.

В-третьих, докажем, что (X.120) дает наиболее расходящийся вклад порядка n^l . Это можно сделать, замечая, что все члены в разложении $C_s^{(l)}$ по бинарным столкновениям, кроме кольцевых членов, включают по крайней мере $(l + 2)$ бинарных столкновения и что дополнительные бинарные столкновения возможны, только если наложены дополнительные условия фокусировки столкновений типа (X.118). Так как эти условия дают множители, убывающие с $\tilde{\tau}$, когда $\tilde{\tau}$ становится большим, соответствующие частоты расходятся меньше, чем (X.120).

Следующая ступень нашего анализа основывается на предположении, весьма популярном среди физиков-теоретиков, а именно: *если функция представлена (строго говоря, не имеющим смысла) бесконечным рядом с расходящимися коэффициентами, основной вклад в функцию получается путем частичного суммирования наиболее расходящихся членов (если, конечно, получается конечная сумма).*

Проиллюстрируем это весьма сильное утверждение элементарным примером. Допустим, что мы имеем следующую функцию переменной n :

$$f(n) = n \ln n + n^2 \ln n. \quad (\text{X.121})$$

Эта функция, которая не может быть разложена в ряд по n , имеет асимптотическое поведение

$$f(n) \simeq n \ln n \quad (\text{X.122})$$

при $n \rightarrow 0$.

Кроме того, можно написать

$$f(n) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} f_\varepsilon(n), \quad (\text{X.123})$$

где

$$f_\varepsilon(n) = n \ln(n + \varepsilon) + n^2 \ln(n + \varepsilon) \quad (\text{X.124})$$

Для любого конечного ε имеем следующее разложение в ряд для $|n| < |\varepsilon|$:

$$f_\varepsilon(n) = \sum_{l=1}^{\infty} c_l(\varepsilon) n^l, \quad (\text{X.125})$$

где

$$c_1(\varepsilon) = \ln \varepsilon,$$

$$c_2(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} + \ln \varepsilon,$$

$$c_l(\varepsilon) = \frac{(-1)^l}{\varepsilon^{l-1} (l-1)} + \frac{(-1)^{l-1}}{\varepsilon^{l-2} (l-2)}, \quad (\text{X.126})$$

что легко проверяется разложением в ряд Тейлора

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad (\text{X.127})$$

Предположим теперь, что наша информация о функции $f(n)$ заключена только в (X.123) и в разложении в ряд (X.125). В пределе $\varepsilon \rightarrow 0_+$ все коэффициенты $c_l(\varepsilon)$ расходятся, но мы можем извлечь из них наиболее расходящуюся часть, обозначаемую через $\bar{c}_l(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_1(\varepsilon) &= \ln \varepsilon, \\ \bar{c}_2(\varepsilon) &= \frac{1}{\varepsilon}, \\ \bar{c}_l(\varepsilon) &= \frac{(-1)^l}{\varepsilon^{l-1}(l-1)}. \end{aligned} \quad (\text{X.128})$$

Суммируя эту наиболее расходящуюся часть, получаем функцию

$$\bar{f}_\varepsilon(n) = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{c}_l(\varepsilon) n^l = n \ln(n + \varepsilon), \quad (\text{X.129})$$

которая в пределе $\varepsilon \rightarrow 0_+$, действительно воспроизводит асимптотическое поведение (X.122).

Хотя этот пример показывает, что суммирование наиболее расходящейся части не лишено смысла, очевидно, что этот метод не имеет под собой никакого математического основания! Однако применение этого приема является весьма успешным в различных задачах физики многих тел, поэтому мы предполагаем, что он дает нам правильный путь для исключения расходимостей в разложении по степеням плотности оператора столкновений. Кроме того, имеются физические аргументы в пользу такого выбора пути: взятие суммы замкнутых графов в точности сводится к введению коллективного экранирования в соответствии с качественными соображениями, которые обсуждались в разд. 4. Добавлением произвольного числа частиц для получения замкнутого процесса соударений нам, по-видимому, удастся ограничить распространение частиц на расстояния, много большие длины свободного пробега, подавляя аномалии, связанные с большими расстояниями. Как мы вскоре увидим, это справедливо по крайней мере для $d = 3$.

5.3. Кольцевой оператор и коэффициенты переноса

Вычисление коэффициентов переноса с помощью кольцевого оператора является трудной задачей, так как $\delta C_3^{\text{кольц}}$ включает обратный оператор

$$[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon) - nC_{s,1}^{(1)} - nC_2^{(1)}]^{-1}, \quad (\text{X.130})$$

который не может быть вычислен в замкнутом виде.

Конечно, грубейшей аппроксимацией является предположение о том, что $nC_{s,1}^{(1)}$ и $nC_2^{(1)}$ просто вводят обрезание порядка $\tau_{\text{рел}}^{-1} \approx a^{d-1} n \langle v \rangle$ в (X.130). Таким образом обеспечивается сходимость интеграла при малых волновых числах [ср. с (X.110)]

$$\int_{k < k_0} \frac{1}{i(k \cdot v_{12} - i\varepsilon) - a^{d-1} n \langle v \rangle} d^d k < \infty. \quad (\text{X.131})$$

Однако, проделывая такую операцию, мы полностью пренебрегаем тем фактом, что $C_{s,1}^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$ являются операторами в пространстве скоростей. Мы уже подчеркивали важность этого свойства при обсуждении выражения (X.110). В приложении II подробно показано, что эта особенность в действительности приводит к расходимости разложения по плотности оператора столкновений! Поэтому любой анализ, основанный на (X.131), является весьма поверхностным и приводит лишь к качественным аргументам, использованным при выводе (X.95), (X.97).

Допустим теперь, что мы могли бы точно найти собственные функции и собственные значения линеаризованного неоднородного оператора Больцмана [см. (V.70)]

$$(nC_2^{(1)} - ik \cdot v_2) | \phi_j^k \rangle = \lambda_j^k | \phi_j^k \rangle \quad (\text{X.132})$$

и соответствующей задачи Лоренца—Больцмана

$$(nC_{s,1}^{(1)} - ik \cdot v_1) | \phi_{s,j}^k \rangle = \lambda_{s,j}^k | \phi_{s,j}^k \rangle, \quad (\text{X.133})$$

где, конечно,

$$\lambda_{s,1}^k = -k^2 D^B. \quad (\text{X.134})$$

Здесь D^B —больцмановский коэффициент диффузии для твердых шаров. Мы могли бы тогда записать (X.130) как

$$\sum_{j,j'} | \phi_{s,j}^{-k} \rangle | \phi_{j'}^k \rangle (\lambda_{s,j}^k + \lambda_{j'}^{-k} - \varepsilon)^{-1} < \phi_{s,j}^k | < \phi_{j'}^{-k}, \quad (\text{X.135})$$

используя (V.72) для левосторонних собственных функций, а также могли бы, возможно, выполнить оставшиеся суммирование и интегрирование в кольцевом операторе. Однако задача на собственные значения неразрешима, и нет никакой надежды на осуществление подобных точных вычислений. Тем не менее в гл. V, разд. 5.2, предполагалось, что метод кинетических моделей дает точные и поддающиеся вычислению выражения, эквивалентные приближенному значению собственных функций и собственных значений. Весьма вероятно, что вычисления кольцевого оператора, основанные на кинетических моделях, будут осуществлены в ближайшем будущем. Такие вычисления были бы весьма полезны, в частности, при условии подтверждения часто принимаемого (но проверенного

лишь для модели Лоренца) предположения, что коэффициенты члена $n^2 \ln n$ (для $d = 3$) совпадают с коэффициентами, стоящими перед расходящимся членом $n^2 \ln \tilde{T}$, дающим вклад в супероператор Чо—Уленбека.

Итак, мы пришли к несколько обескураживающему выводу: единственный точный результат, полученный до сих пор в теории переноса с помощью суммирования замкнутых графов, ясно показывает несостоятельность метода в двумерном случае. Это подтверждается следующим. Хотя собственные функции и собственные значения (X.132), (X.133) в общем случае неизвестны, в гл. IV подробно показано, что для $k \rightarrow 0$ ($k \ll \lambda_{\text{рел}}^{-1} \ll a^{-1}$) существует ярко выраженное различие между гидродинамическими и релаксационными модами. Для линеаризованной задачи Больцмана мы нашли пять гидродинамических мод с

$$\operatorname{Re} \lambda_{\alpha}^k \underset{k \rightarrow 0}{\sim} \frac{k^2}{n} \quad (\alpha = 1 \dots 5) \quad (\text{X.136})$$

и релаксационные моды с

$$\operatorname{Re} \lambda_j^k \sim n \quad (j \neq 1 \dots 5), \quad (\text{X.137})$$

в то время как для задачи самодиффузии имеем

$$\operatorname{Re} \lambda_{s,1}^k \underset{k \rightarrow 0}{\sim} \frac{k^2}{n}, \quad (\text{X.138})$$

$$\operatorname{Re} \lambda_{s,j}^k \sim n \quad (j \neq 1). \quad (\text{X.139})$$

Все соответствующие собственные функции конечны в пределе $k \rightarrow 0$.

Выделим тогда «гидродинамическую часть» из кольцевого оператора, записывая

$$\delta C_s^{\text{кольц}} = \delta C_{s, \text{гидро}}^{\text{кольц}} + \delta C_{s, \text{негидро}}^{\text{кольц}} \quad (\text{X.140})$$

где

$$\begin{aligned} \delta C_{s, \text{гидро}}^{\text{кольц}} \varphi_{s,1} &\equiv - \frac{n}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \times \\ &\times \sum_{\alpha=1}^5 \phi_{s,1}^{-k}(\mathbf{v}_1) \phi_{\alpha}^k(\mathbf{v}_2) (\lambda_{s,1}^k + \lambda_{\alpha}^{-k} - \varepsilon)^{-1} d\mathbf{v}_2 \times \\ &\times \int \varphi_1^{\text{равн}}(v_1')^{-1} \varphi_1^{\text{равн}}(v_2')^{-1} \phi_{s,1}^{-k}(\mathbf{v}_1') \phi_{\alpha}^{-k}(\mathbf{v}_2') \times \\ &\times (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1'; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2') d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2'. \end{aligned} \quad (\text{X.141})$$

[Мы использовали определение (V.7) для скалярного произведения; кроме того, оператор $t^{(12)}$ справа зависит теперь вместо $\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2'$ от «немых» переменных $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$.] Вклад $\delta C_{s, \text{негидро}}^{\text{кольц}}$ соответ-

ствуем тем членам в (X.135), у которых есть по крайней мере один негидродинамический индекс (например, $j \neq 1$ и/или $j' \neq 1 \dots 5$) вместе с членом свободной частицы в (X.113).

Из (X.137), (X.139) легко установить справедливость того, что негидродинамический вклад включает интеграл, остающийся конечным, когда $\varepsilon \rightarrow 0_+$ при любой размерности ¹⁾. Аналогично для $d = 3$ гидродинамический вклад (X.141) включает интеграл

$$\int \frac{k^2 dk}{k^2/n} \sim n \quad (d = 3) \quad (\text{X.142})$$

по области с малым волновым вектором $k \ll \lambda_{\text{рел}}^{-1}$ и потому конечный. С другой стороны, для $d = 2$ мы получим расходящийся интеграл ²⁾

$$\int \frac{k dk}{k^2/n} = \infty \quad (d = 2). \quad (\text{X.143})$$

Как уже было рассмотрено ранее, в двумерном случае распространение гидродинамических возмущений на большие расстояния предотвращается эффективным экранированием расходимости оператора Чо—Уленбека. Таким образом, для двумерных систем мы оказываемся в неудачной ситуации, так как отсутствуют какие-либо физические механизмы, способные исключить эту расходимость. Поэтому надо полагать, что (марковский) оператор столкновений, а следовательно, и линейные коэффициенты переноса просто не существуют в двумерном случае (см. также гл. XII, разд. 5.4).

Наше обсуждение показывает, что анализ кольцевого оператора и обоснование его использования находятся в начальной стадии. Быть может, этот подход не является правильным путем к решению задачи расходимости. Однако даже в таком случае этот оператор остается важным объектом кинетической теории, поскольку, как мы увидим в ч. Г, он играет также главную роль в понимании медленного убывания временных корреляционных функций.

Чтобы не ввести читателя в заблуждение, возвратимся ненадолго к модели Лоренца, для которой ситуация более ясна ³⁾. Так как рассеивающие центры фиксированы, на основании нашего рассмотрения трудно провести четкую классификацию расходящихся вкладов в разложении по степеням плотности оператора

¹⁾ Мы не можем просто доказать, что это предельное выражение ведет себя как $n^{d-1} \ln n$.

²⁾ Уравнение (X.143) можно использовать только тогда, когда множители в (X.141) слева и справа от $(\lambda_{s,1}^k + \lambda_{\alpha}^{-k} - \varepsilon)^{-1}$ не обращаются в нуль при $k \rightarrow 0$. Это справедливо и в общем случае, но в подобных вычислениях для лоренцева газа можно показать, что эти множители стремятся к нулю при $k \rightarrow 0$, предотвращая расходимость (X.143).

³⁾ См. Ван Левен и Вейланд [85], Хауге [45].

столкновений. Некоторые графы, которые не принадлежат к кольцевому типу, также ведут к очень сильно расходящимся членам. Однако процедура выборочного суммирования почти аналогична представленной ранее. Кроме того, окончательное выражение может быть точно вычислено, и оно подтверждает наши качественные соображения. В случае лоренцева газа вклад в предел $k = 0$ дает лишь гидродинамическая мода [см. сноску после (X.143)]. Окончательные выражения переходят в (X.84), (X.85). Следует надеяться, что аналогичные выражения будут появляться при детальном анализе кольцевого оператора для движущихся частиц в трехмерном случае ¹⁾.

Наконец, отметим, что, хотя логарифмические члены представляют теоретический интерес, они оказываются численно малыми и их трудно выделить путем анализа экспериментальных данных и результатов численных экспериментов.

¹⁾ Хотя все вычисления в этой главе были проделаны для модели твердых шаров, в действительности расходямость является результатом далекодействующих столкновительных процессов, для которых конкретная природа взаимодействия не должна быть важна. Очевидно, что те же эффекты имеют место и при более общих законах взаимодействия, хотя теория является заметно более сложной.

Г

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

XI

Метод корреляционных функций

1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Прежде чем излагать микроскопическую теорию временных корреляционных функций, полезно рассмотреть эти функции с точки зрения теории случайных процессов. Этот подход, частично изложенный в ч. А, является прекрасной иллюстрацией того, как эти функции естественно появляются во многих проблемах физики неравновесных явлений.

1.1. „Эйнштейновский“ вывод формулы Грина—Кубо для коэффициента самодиффузии

Рассмотрим броуновскую частицу в среде, состоящей из легких молекул. Согласно теории случайных блужданий, изложенной в гл. I, средний квадрат смещения броуновской частицы дается формулой (I.108) или

$$\langle \Delta x_1^2, t \rangle = 2Dt \quad (t \rightarrow \infty), \quad (\text{XI.1})$$

где смещение за время t теперь обозначается через

$$\Delta x_{1,t} = x_1(t, \epsilon) - x_1(0, \epsilon). \quad (\text{XI.2})$$

[Для простоты рассматривается одномерное движение; случайными координатами броуновской частицы являются $x_1(t, \epsilon)$,

$v_{1,x}(t, \epsilon)$.] Следовательно, феноменологический коэффициент диффузии дается выражением

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle}{2t}. \quad (\text{XI.3})$$

Согласно (III.23), правую часть можно записать через интеграл по времени от корреляционной функции скорости броуновской частицы,

$$R(t) = \langle v_{1,x}(t) v_{1,x}(0) \rangle. \quad (\text{XI.4})$$

При этом получается так называемая формула Грина—Кубо для коэффициента диффузии D :

$$D = \int_0^\infty R(\tau) d\tau. \quad (\text{XI.5})$$

Доказательство равенства (XI.5) не представляет труда. Согласно определению скорости $v_{1,x}$,

$$\Delta x_{1,t} = \int_0^t v_{1,x}(t', \epsilon) dt' \quad (\text{XI.6})$$

и, следовательно,

$$\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t \langle v_{1,x}(t') v_{1,x}(t'') \rangle dt''. \quad (\text{XI.7})$$

Так как рассматривается стационарный случайный процесс, то в соответствии с (III.23) можно записать

$$\langle v_{1,x}(t') v_{1,x}(t'') \rangle = R(t' - t'') = R(t'' - t'). \quad (\text{XI.8})$$

Разбивая область интегрирования на две подобласти $t' < t''$ и $t' > t''$, получим

$$\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} R(t' - t'') dt''. \quad (\text{XI.9})$$

Вводя вместо t'' и t' новые переменные интегрирования t'' и $\tau = t' - t''$, находим

$$\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) R(\tau) d\tau. \quad (\text{XI.10})$$

Если предел (XI.3) существует [т. е. $R(\tau)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/\tau$], то из последнего равенства сразу следует (XI.5). Ясно, что в случае броуновского движения формула (XI.5) не содержит никакой новой информации. В самом деле, согласно (III.125),

$$R(\tau) = \frac{k_B T}{M} \exp \left(-\frac{\zeta \mathfrak{B} \tau}{M} \right) \quad (\text{XI.11})$$

и, следовательно, (XI.5) сводится к равенству

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_B}, \quad (\text{XI.12})$$

которое тождественно соотношению Эйнштейна (II.108). Однако при выводе формулы (XI.5) специфические свойства рассматриваемой модели не играли существенной роли: необходимо только, чтобы в пределе больших времен рассматриваемый процесс имел диффузионный характер; поэтому следует ожидать, что формула Грина—Кубо для D является более общей, чем в стохастической теории броуновского движения.

В самом деле, этой формуле можно придать очень естественную микроскопическую интерпретацию. В классической теории броуновского движения скорость описывается как случайный процесс, так как по предположению индивидуальные взаимодействия броуновской частицы с молекулами среды столь многочисленны и происходят столь быстро, что их можно заменить случайными событиями столкновений. Однако при заданных начальных состояниях броуновской частицы и молекул среды движение броуновской частицы управляется микроскопическими законами механики; в частности, в соответствии с (VII.32)

$$v_{1,x}(t) = e^{iL_N t} v_{1,x}(0), \quad (\text{XI.13})$$

где L_N — оператор Лиувилля (VIII.4). В чем же состоят элементы случайности, которые связывают детерминистический результат (XI.13) с вероятностным описанием, рассматривавшимся выше? Ясно, что такие элементы содержатся в описании начальных состояний системы, которые в последовательности экспериментов (реализующих статистический ансамбль, как в гл. VII) отличаются одно от другого и характеризуются некоторым распределением вероятностей. Если предположить, что система находится в состоянии теплового равновесия, то вес некоторой конфигурации дается каноническим распределением (VII.42) или

$$\rho_N^{\text{равн}} = \frac{\exp(-\beta H_N)}{Z'_N}. \quad (\text{XI.14})$$

Следовательно, в статистической механике вероятностное среднее $\langle \dots \rangle$ нужно заменить средним по ансамблю:

$$\langle \dots \rangle \Rightarrow \langle \dots \rangle^{\text{равн}} = \int \dots \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{XI.15})$$

Используя (XI.13) и (XI.14), получим микроскопическую запись формул Грина—Кубо (XI.4) и (XI.5). Приведенные здесь качественные рассуждения будут обоснованы позднее с помощью более систематической теории.

1.2. Корреляционные функции и броуновское движение осциллятора, возбуждаемого внешней силой ¹⁾

Значительно больший объем информации о временных корреляционных функциях можно получить, рассматривая влияние внешней силы $F(t)$ на броуновскую частицу. Однако, чтобы избежать появления некоторых нефизических трудностей ²⁾, удобно ограничиться случаем, когда броуновская частица движется под влиянием гармонической силы, не удаляясь от начала координат. Поэтому мы будем рассматривать модель броуновского движения осциллятора, возбуждаемого внешней силой $F(t)$; можно полагать, что физическим аналогом этой модели является движение атомного диполя в поле электромагнитного излучения или тяжелой примеси в узле эйнштейновской модели твердого тела при наличии случайных взаимодействий с другими атомами.

Уравнения движения записываются в виде

$$\frac{dx_1}{dt} = v_{1,x},$$

$$\frac{dv_{1,x}}{dt} = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}} v_{1,x}}{M} - \omega_0^2 x_1 + \frac{F(t) + \mathfrak{f}(t, \epsilon)}{M} \quad (\text{XI.16a})$$

или

$$M \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \zeta_{\mathfrak{B}} \frac{dx_1}{dt} + M \omega_0^2 x_1 = F(t) + \mathfrak{f}(t, \epsilon). \quad (\text{XI.16b})$$

В этих уравнениях полная сила, действующая на броуновскую частицу, является суммой четырех слагаемых:

- 1) силы трения — $\zeta_{\mathfrak{B}} v_1$, которая характеризует замедление частицы в среде;
- 2) гармонической возвращающей силы — $M \omega_0^2 x_1$;
- 3) внешней возбуждающей силы $F(t)$;
- 4) случайной ланжевеновой силы $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$.

Предполагается, что статистические свойства силы $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ остаются такими же, как в случае свободной броуновской частицы: $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ является гауссовым случайным процессом с нулевым средним и спектральной функцией, соответствующим белому шуму:

$$\langle \mathfrak{f}(t, \epsilon) \rangle = 0, \quad \langle \mathfrak{f}(t) \mathfrak{f}(t') \rangle = 2k_B T \zeta_{\mathfrak{B}} \delta(t - t'). \quad (\text{XI.17})$$

Кроме того, корреляции $\mathfrak{f}(t, \epsilon)$ с начальными координатами x_1 и $v_{1,x}$ равны нулю:

$$\langle \mathfrak{f}(t) x_1(0) \rangle = \langle \mathfrak{f}(t) v_{1,x}(0) \rangle = 0. \quad (\text{XI.18})$$

¹⁾ Здесь мы следуем работе [61]; см. также [89].

²⁾ Эти трудности обусловлены тем, что под влиянием постоянной силы смещение свободной броуновской частицы увеличивается неограниченно.

Внешняя сила равна нулю при $t < 0$ и включается скачком при $t = 0$. Предполагается, что в начальный момент времени координаты $x_1(0)$ и $v_{1,x}(0)$ описываются статистическими распределениями, соответствующими состоянию теплового равновесия, т. е. гауссовыми распределениями, определяемыми условиями

$$\begin{aligned}\langle x_1(0) \rangle &= 0, \quad \langle x_1^2(0) \rangle = \frac{k_B T}{M \omega_0^2}, \\ \langle v_{1,x}(0) \rangle &= 0, \quad \langle v_{1,x}^2(0) \rangle = \frac{k_B T}{M}, \\ \langle v_{1,x}(0) x_1(0) \rangle &= 0.\end{aligned}\tag{XI.19}$$

Общее решение уравнения (XI.16б) является суммой решения соответствующего однородного уравнения [без силового члена $F(t) + f(t, \epsilon)$],

$$x_1^{\text{одн}} = c_+ e^{r_+ t} + c_- e^{r_- t},\tag{XI.20a}$$

и частного решения уравнения (XI.16б), например:

$$\begin{aligned}x_1^{\text{частн}} &= \frac{1}{M(r_+ - r_-)} \int_0^t \{ \exp[r_+(t - t')] - \\ &- \exp[r_-(t - t')] \} [F(t') + f(t', \epsilon)] dt'.\end{aligned}\tag{XI.20б}$$

Постоянные r_+ и r_- являются корнями характеристического уравнения; они определяются формулой

$$r_{\pm} = \frac{-\zeta_{\mathfrak{B}}}{2M} \left\{ 1 \pm \left[1 - \left(\frac{2\omega_0 M}{\zeta_{\mathfrak{B}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}\tag{XI.21}$$

и являются действительными, если $\omega_0 \leq \zeta_{\mathfrak{B}}/2M$, и комплексными, если $\omega_0 > \zeta_{\mathfrak{B}}/2M$. Постоянные c_+ и c_- определяются начальными данными $(x_1(0, \epsilon), v_{1,x}(0, \epsilon))$:

$$\begin{aligned}c_+ &= \frac{r_- x_1(0, \epsilon) - v_{1,x}(0, \epsilon)}{r_- - r_+}, \\ c_- &= \frac{-r_+ x_1(0, \epsilon) + v_{1,x}(0, \epsilon)}{r_- - r_+}.\end{aligned}\tag{XI.22}$$

Теория процесса, характеризуемого статистическими свойствами (XI.17) и (XI.19), является весьма содержательной, однако здесь мы интересуемся главным образом средней реакцией $\langle x_1(t) \rangle$. Вычисляя среднее значение решения (XI.20) с помощью (XI.17) и (XI.19), найдем, что из всей суммы остается только одно

слагаемое, пропорциональное вынуждающей силе [очевидно, что в отсутствие этой силы $\langle x_1(t) \rangle = 0$], и, следовательно,

$$\langle x_1(t) \rangle = \int_0^t \chi_{x_1 x_1}(t - t') F(t') dt', \quad (\text{XI.23})$$

где запаздывающая функция отклика $\chi_{x_1 x_1}$ дается выражением

$$\begin{aligned} \chi_{x_1 x_1}(t) = \frac{1}{(\zeta_{\mathfrak{B}}^2 - 4M^2\omega_0^2)^{1/2}} \left\{ \exp \left[- \left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{2M} - \left(\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{2M} \right)^2 - \omega_0^2 \right)^{1/2} \right) t \right] - \right. \\ \left. - \exp \left[- \left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{2M} + \left(\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{2M} \right)^2 - \omega_0^2 \right)^{1/2} \right) t \right] \right\}, \quad (\text{XI.24}) \end{aligned}$$

т. е. является суммой двух экспоненциально убывающих функций при $\omega_0 < \zeta_{\mathfrak{B}}/2M$ или двух затухающих колебаний при $\omega_0 > \zeta_{\mathfrak{B}}/2M$. Отметим, что функция $\chi_{x_1 x_1}(t)$ определена лишь при $t \geq 0$; однако иногда удобно продолжить ее в область $t < 0$, полагая, например, $\chi_{x_1 x_1}(t) = 0$ при $t < 0$. Формула (XI.23) показывает, что функция отклика $\chi_{x_1 x_1}(t)$ определяет значение $\langle x_1(t) \rangle$, соответствующее единичному силовому импульсу $F = \delta(t)$.

В дальнейшем повсеместно будет использоваться преобразование Лапласа; для произвольной функции $f(t)$, для которой рассматриваемый ниже интеграл существует, оно определяется соотношением

$$\tilde{f}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} f(t) dt. \quad (\text{XI.25a})$$

В любом учебнике по анализу доказывается, что это соотношение можно обратить:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{f}(\omega) d\omega \quad (t > 0). \quad (\text{XI.25b})$$

Очевидно, что если интеграл (XI.25b) существует, то он будет также определен при замене ω некоторой комплексной переменной z (например, с $\text{Im } z > 0$); такой интеграл обозначим через $\tilde{f}(z)$. Более того, контур интегрирования в (XI.25b) можно заменить любым контуром в комплексной плоскости, идущим из $-\infty$ в $+\infty$, при условии, что все особые точки функции $\tilde{f}(z)$ будут располагаться ниже этого контура.

В частности, введем функцию

$$\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \chi_{x_1 x_1}(t) dt, \quad (\text{XI.26})$$

которая называется *обобщенной восприимчивостью*. Она характеризует реакцию системы при $t \rightarrow \infty$ на единичную осциллирующую силу $e^{-i\omega t}$, включаемую при $t = 0$. В самом деле, для такой силы формула (XI.23) принимает вид (используется переменная $\tau = t - t'$)

$$\langle x_1(t) \rangle = e^{-i\omega t} \int_0^t e^{i\omega\tau} \chi_{x_1 x_1}(\tau) d\tau \xrightarrow{t \rightarrow \infty} e^{-i\omega t} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega). \quad (\text{XI.27})$$

Для произвольной силы $F(t)$ получим

$$\langle \tilde{x}_1(\omega) \rangle = \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) \tilde{F}(\omega), \quad (\text{XI.28})$$

так как преобразование Лапласа интегральной свертки функций (XI.23) равно произведению преобразований Лапласа этих функций.

Восприимчивость легко вычисляется с помощью (XI.24):

$$\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) = \left[M \left(-\omega^2 - \frac{i\zeta\omega}{M} + \omega_0^2 \right) \right]^{-1}. \quad (\text{XI.29})$$

Отметим, что это соотношение может рассматриваться как определение аналитической комплексной функции $\chi_{x_1 x_1}(\delta)$ в верхней полуплоскости S^+ комплексной переменной δ ($\text{Im } \delta > 0$). Действительная и мнимая части восприимчивости

$$\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) = \tilde{\chi}'_{x_1 x_1}(\omega) + i\tilde{\chi}''_{x_1 x_1}(\omega) \quad (\text{XI.30})$$

даются выражениями (фиг. XI.1)

$$\tilde{\chi}'_{x_1 x_1}(\omega) = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{M [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\zeta\omega/M)^2]}, \quad (\text{XI.31a})$$

$$\tilde{\chi}''_{x_1 x_1}(\omega) = \frac{\zeta\omega}{M^2 [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\zeta\omega/M)^2]}. \quad (\text{XI.31b})$$

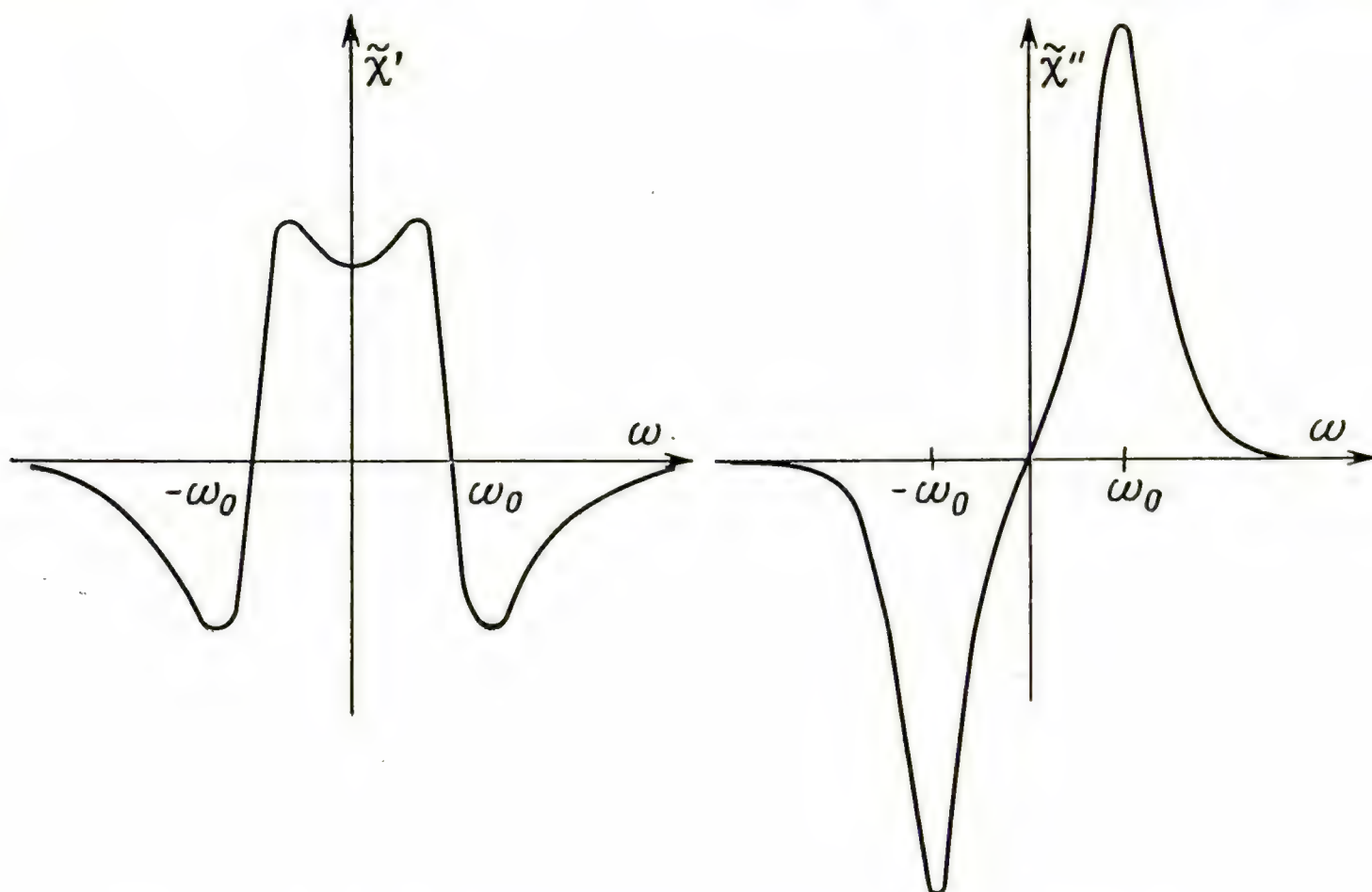
Установим некоторые общие свойства восприимчивости.

1. *Симметрия по частоте*. Из того что $\chi_{x_1 x_1}(t)$ — действительная функция, сразу следует соотношение

$$\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) = \tilde{\chi}_{x_1 x_1}^*(-\omega). \quad (\text{XI.32})$$

2. *Работа, совершаемая внешней силой*. При больших временах энергия, теряемая системой (т. е. работа, которая совершается внешней силой и преобразуется в тепло), пропорциональна мнимой части восприимчивости. Рассеиваемая мощность определяется выражением

$$P(t) = F(t) \frac{d\langle x_1(t) \rangle}{dt}. \quad (\text{XI.33})$$



Фиг. XI.1. Действительная и мнимая части $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega)$.

Вычисляя ее в пределе $t \rightarrow \infty$ для случая (действительной) колебательной силы

$$F(t) = F_0 \cos \omega t = \frac{F_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (\text{XI.34})$$

получим

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{F_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \frac{d}{dt} \frac{F_0}{2} (e^{i\omega t} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) + e^{-i\omega t} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(-\omega)) = \\ &= \frac{i\omega F_0^2}{4} [\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) - \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(-\omega) + \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) e^{-2i\omega t} - \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(-\omega) e^{2i\omega t}]. \end{aligned} \quad (\text{XI.35})$$

Последние два слагаемых осциллируют во времени и их средние за период равны нулю. Тогда, используя (XI.32), для постоянной составляющей рассеиваемой мощности находим

$$\overline{P(t)} = \omega \tilde{\chi}_{x_1 x_1}''(\omega) \overline{F(t)}^2, \quad (\text{XI.36})$$

где чертой сверху обозначается среднее за период. Отметим, что следствием физического условия $\overline{P(t)} > 0$ является условие $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}''(\omega) > 0$ при $\omega > 0$, которое, очевидно, выполняется [см. (XI.31б)].

Кроме того, при нулевой частоте мощность не рассеивается: $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}''(0) = 0$, т. е. осциллятор, возбуждаемый постоянной внешней силой, останавливается при больших временах в некотором фиксированном положении ¹⁾:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x_1(t) \rangle = \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(0) F_0 = \tilde{\chi}_{x_1 x_1}'(0) F_0 = \frac{F_0}{M\omega_0^2}. \quad (\text{XI.37})$$

¹⁾ Этот вывод нарушается в случае свободной броуновской частицы, который можно получить, формально полагая $\omega_0 = 0$. Тогда $\langle x_1(t) \rangle \sim t$.

3. *Соотношения Крамерса—Кронига.* Уже отмечалось, что функция $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\zeta)$ аналитична в верхней полуплоскости S^+ . Это свойство является общим для преобразований Лапласа и отражает в рассматриваемом случае причинное свойство реакции: в (XI.23) рассматриваются значения функции $\chi_{x_1 x_1}(t - t')$ лишь при $t - t' \geq 0$; следовательно, интегрирование в (XI.26) ограничивается областью положительных значений t , и поэтому вводится преобразование Лапласа, а не преобразование Фурье. Из аналитичности $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\zeta)$ следуют замечательные формулы, связывающие действительную и мнимую части функции $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega)$ и известные как *соотношения Крамерса—Кронига*.

Чтобы вывести эти соотношения, рассмотрим интеграл

$$I(\zeta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega')}{\omega' - \zeta} d\omega', \quad (\text{XI.38})$$

где точка ζ лежит в S^+ . Замыкая контур $(-\infty, +\infty)$ в S^+ с помощью полуокружности большого радиуса, что не изменяет значение интеграла, так как $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\zeta') \rightarrow 0$ при $|\zeta'| \rightarrow \infty$, воспользуемся теоремой о вычетах. Единственной особой точкой является полюс при $\zeta' = \zeta$, и, следовательно,

$$I(\zeta) = \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\zeta) \quad (\zeta \in S^+). \quad (\text{XI.39})$$

Устремляя теперь точку ζ к действительной оси сверху и используя тождество

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{x - i\varepsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) + i\pi\delta(x), \quad (\text{XI.40})$$

следующее из (XI.23), получим

$$\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \frac{\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega)}{2}. \quad (\text{XI.41})$$

Действительная и мнимая части этого тождества являются соотношениями Крамерса—Кронига:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}'_{x_1 x_1}(\omega) &= \frac{-1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}''_{x_1 x_1}(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \\ \tilde{\chi}''_{x_1 x_1}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}'_{x_1 x_1}(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \end{aligned} \quad (\text{XI.42})$$

Эти соотношения играют важную роль: если известна $\tilde{\chi}''_{x_1 x_1}$, то с их помощью можно определить $\tilde{\chi}'_{x_1 x_1}$ и наоборот.

4. *Флуктуационно-диссипационная теорема.* Получим теперь известную теорему, которая устанавливает связь между диссипацией, порождаемой внешней силой, и спонтанными флуктуациями в состоянии термодинамического равновесия.

Рассмотрим корреляционную функцию $\langle x_1(t) x_1(0) \rangle$ в отсутствие внешней силы. Согласно (XI.20)—(XI.22), имеем

$$x_1(t, \epsilon) = \frac{r_- x_1(0, \epsilon) - v_{1,x}(0, \epsilon)}{r_- - r_+} e^{r_+ t} + \frac{-r_+ x_1(0, \epsilon) + v_{1,x}(0, \epsilon)}{r_- - r_+} e^{r_- t} + \int_0^t \chi_{x_1 x_1}(t - t') \tilde{f}(t', \epsilon) dt'. \quad (\text{XI.43})$$

Умножая это выражение на $x_1(0, \epsilon)$ и вычисляя среднее значение результата, используя статистические свойства (XI.18) и (XI.19), получим ¹⁾

$$\langle x_1(t) x_1(0) \rangle = \frac{1}{(r_- - r_+)} \frac{k_B T}{M \omega_0^2} r_+ r_- \left(\frac{e^{r_+ t}}{r_+} - \frac{e^{r_- t}}{r_-} \right), \quad (\text{XI.44})$$

или

$$\langle x_1(t) x_1(0) \rangle = k_B T \int_t^\infty \chi_{x_1 x_1}(t') dt' \quad (t > 0). \quad (\text{XI.45})$$

При записи последнего равенства использовалось соотношение $r_+ r_- = \omega_0^2$ и выражение (XI.24) для функции отклика. Подставляя теперь в (XI.45) фурье-представление вида (XI.25б), т. е.

$$\chi_{x_1 x_1}(t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t'} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) d\omega, \quad (\text{XI.46})$$

можно вычислить интеграл по времени явно. Вводя множитель $e^{-\epsilon t'} (t' \geq 0, \epsilon > 0)$, обеспечивающий сходимость рассматриваемого выражения на бесконечности, получим

$$\langle x_1(t) x_1(0) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i(\omega - i\epsilon)t}}{i(\omega - i\epsilon)} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) d\omega. \quad (\text{XI.47})$$

Теперь заметим, что функция $\chi_{x_1 x_1}(t')$, определяемая формулой (XI.46), равна нулю при $t' < 0$. Это свойство является следствием аналитичности $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega)$ в S^+ ; его можно доказать, замы-

¹⁾ Корреляционная функция (XI.44) процесса $x_1(t, \epsilon)$ не является простой показательной функцией. Тем не менее ее вид не противоречит теореме Дуба (гл. III, разд. 3.3), так как процесс $x_1(t, \epsilon)$, рассматриваемый изолированно, не является марковским; лишь *двумерный* процесс $\{x_1(t, \epsilon), v_{1,x}(t, \epsilon)\}$ является марковским, однако к этому случаю не применима простая форма теоремы Дуба, рассмотренная выше.

кая контур интегрирования по ω с помощью полуокружности большого радиуса, лежащей в S^+ . Следовательно, при $t > 0$

$$\begin{aligned} 0 &= k_B T \int_{-t}^{-\infty} \chi_{x_1 x_1}(t') dt' = \frac{k_B T}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(\omega + i\varepsilon)t}}{i(\omega + i\varepsilon)} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(\omega) d\omega = \\ &= -\frac{k_B T}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i(\omega' - i\varepsilon)t}}{i(\omega' - i\varepsilon)} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}(-\omega') d\omega'. \end{aligned} \quad (\text{XI.48})$$

При записи последнего равенства использовалась переменная $\omega' = -\omega$. Суммируя (XI.48) с правой частью (XI.47) и используя (XI.32), получим

$$\langle x_1(t) x_1(0) \rangle = \frac{k_B T}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i(\omega - i\varepsilon)t}}{(\omega - i\varepsilon)} \tilde{\chi}_{x_1 x_1}''(\omega) d\omega. \quad (\text{XI.49})$$

Так как $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}''(\omega)$ стремится к нулю при $\omega \rightarrow \infty$ и вследствие (XI.31б), $\tilde{\chi}_{x_1 x_1}(0) = 0$, можно перейти к пределу $\varepsilon \rightarrow 0_+$, получая известную флуктуационно-диссипационную теорему:

$$\langle x_1(t) x_1(0) \rangle = \frac{k_B T}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{\tilde{\chi}_{x_1 x_1}'(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (\text{XI.50})$$

Согласно этой теореме, фурье-образ корреляции переменной $x_1(t, \epsilon)$, т. е. *спектральная плотность*, определенная в (III.33), пропорционален мощности, рассеиваемой в системе в присутствии внешней силы [см. (XI.36)].

Отметим, что при доказательстве большинства свойств восприимчивости, описывающей броуновское движение гармонического осциллятора, специфические особенности рассматриваемой модели не играли существенной роли. Позднее мы увидим, что эти свойства остаются справедливыми для большинства неравновесных систем, близких к состоянию равновесия.

2. ФУНКЦИИ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА И ИХ ОБЩИЕ СВОЙСТВА

2.1. Линейный отклик на пространственно однородное внешнее поле

Рассмотрим с позиций статистической механики задачу о линейном отклике классической системы N тел на слабое внешнее поле. Полный гамильтониан имеет вид

$$H_{N, \text{полн}}(t) = H_N + H_{N, \text{внеш}}(t), \quad (\text{XI.51})$$

где H_N — гамильтониан изолированной системы вида (VII.1), а слагаемое

$$H_{N, \text{внеш}}(t) = -\hat{A}F(t) \quad (\text{XI.52})$$

описывает взаимодействие с помощью линейной связи «силы» $F(t)$ с некоторой фазовой функцией $\hat{A} \equiv \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ (как обычно, под $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ подразумеваются $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ и $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N$). Например, если система, состоящая из заряженных частиц (с зарядами $Z_a e$), помещается во внешнее электрическое поле $E(t)$, действующее вдоль оси x , то

$$H_{N, \text{внеш}} = -E(t) \sum_{a=1}^N e Z_a x_a.$$

Состояние системы описывается N -частичной функцией распределения ρ_N , которая подчиняется уравнению Лиувилля

$$i \partial_t \rho_N = L_{N, \text{полн}} \rho_N, \quad (\text{XI.53})$$

где

$$\begin{aligned} L_{N, \text{полн}} &= L_N + L_{N, \text{внеш}}(t) \\ L_{N, \text{внеш}} \dots &= i \{H_{N, \text{внеш}}, \dots\} \end{aligned} \quad (\text{XI.54})$$

и L_N определяется соотношениями (VIII.4)—(VIII.6).

Предположим, что поле включается в момент времени t_0 и что при $t < t_0$ система находилась в состоянии равновесия. Тогда решение уравнения (XI.53) должно удовлетворять начальному условию $\rho_N(t_0) = \rho_N^{\text{равн}}$, где $\rho_N^{\text{равн}}$ определена в (XI.14); очевидно, что выполняется соотношение

$$i \partial_t \rho_N^{\text{равн}} = L_N \rho_N^{\text{равн}} = 0. \quad (\text{XI.55})$$

В случае слабого поля предполагается, что при $t > t_0$ система не может перейти в сильно неравновесное состояние. Поэтому мы записываем

$$\rho_N(t) = \rho_N^{\text{равн}} + \Delta \rho_N(t) \quad (\text{XI.56})$$

и линеаризуем уравнение (XI.53), оставляя члены, пропорциональные только F или $\Delta \rho_N \sim F$. Здесь используется довольно неочевидное предположение. В самом деле, решение уравнения Лиувилля ищется на макроскопических интервалах времени, в течение которых любая сила, которую экспериментатор считает малой, в общем случае приводит к катастрофическому отклонению траектории каждой молекулы от траектории ее невозмущенного движения¹⁾. Ясно, что движение отдельных молекул не может описываться линейной теорией. Однако мы интересуемся вычислением лишь макроскопических характеристик системы как

¹⁾ Пример модельной системы, иллюстрирующей наиболее интересные особенности, приведен в работе [84].

средних значений по распределению ρ_N . Уже отмечалось, что траектории отдельных молекул весьма хаотичны и тем не менее функцию распределения ρ_N можно, по-видимому, считать гладкой. По аналогичным причинам изменение ρ_N , обусловленное слабым внешним полем, должно быть малым и должно описываться гладкой функцией.

Следовательно, можно предположить, что решение линеаризованного уравнения

$$\partial_t \Delta \rho_N(t) = L_N \Delta \rho_N(t) + L_{N, \text{внеш}}(t) \rho_N^{\text{равн}} \quad (\text{XI.57})$$

позволяет правильно вычислить члены первого порядка в разложениях по степеням F макроскопических характеристик системы. Формальное решение этого уравнения с начальным условием $\Delta \rho_N(t_0) = 0$ имеет вид

$$\Delta \rho_N(t) = - \int_{t_0}^t \exp[-iL_N(t-t')] iL_{N, \text{внеш}}(t') \rho_N^{\text{равн}} dt'. \quad (\text{XI.58})$$

(Этот результат можно проверить с помощью дифференцирования).

Мы интересуемся реакцией системы, которая определяется как среднее значение некоторой динамической функции $\hat{B} = \hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ в неравновесном состоянии; в нашем примере электрической системы в качестве $\hat{B}$ следует рассматривать электрический ток

$$\hat{B} \equiv \hat{J}_{e, x} = \sum_{a=1}^N eZ_a v_{a, x}.$$

Следовательно, необходимо вычислить величину

$$\langle \hat{B} \rangle_t \equiv \int \hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \Delta \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{XI.59})$$

(здесь, как это принято, из величины $\hat{B}$ вычитается ее среднее значение в равновесном состоянии). Выражая $L_{N, \text{внеш}}$ через силу:

$$L_{N, \text{внеш}} \dots = i \{ \dots, \hat{A} \} F(t), \quad (\text{XI.60})$$

находим, что реакция, отнесенная к единичному объему, может быть записана в виде

$$\frac{\langle \hat{B} \rangle_t}{\Omega} = \int_0^t \chi_{BA}(t-t') F(t') dt', \quad (\text{XI.61})$$

где функция отклика $\chi_{BA}(t)$ характеризует реакцию, соответствующую единичному объему (при $t > 0$), на единичный импульс $F(t) = \delta(t)$ и определяется соотношением

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} \int \hat{B} e^{-iL_N t} \{ \rho_N^{\text{равн}}, \hat{A} \} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{XI.62})$$

Интегрируя по частям производные, содержащиеся в скобках Пуассона $\{..., ...\}$, определенных в (VII.16), легко установить следующие тождества:

$$\int \hat{A} \{ \hat{B}, \hat{C} \} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int \hat{B} \{ \hat{C}, \hat{A} \} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int \hat{C} \{ \hat{A}, \hat{B} \} d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{XI.63})$$

$$\int \hat{A} e^{-iL_N t} \hat{B} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int \hat{B} e^{iL_N t} \hat{A} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{XI.64})$$

Эти соотношения позволяют записать функцию отклика в следующих эквивалентных формах:

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} \int \{ \rho_N^{\text{равн}}, \hat{A}(0) \} \hat{B}(t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \quad (\text{XI.65a})$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int \{ B(t), \rho_N^{\text{равн}} \} \hat{A}(0) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{XI.65b})$$

или

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} \int \rho_N^{\text{равн}} \{ \hat{A}(0), \hat{B}(t) \} d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{XI.66})$$

где функция [см. также (VII.31) и (VIII.4)]

$$\hat{B}(t) \equiv e^{iL_N t} \hat{B} = B(\mathbf{r}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \mathbf{v}_t(\mathbf{r}, \mathbf{v})) \quad (\text{XI.67})$$

описывает эволюцию наблюдаемой B в отсутствие внешнего поля в соответствии с уравнением

$$\partial_t \hat{B}(t) = \{ \hat{B}(t), H_N \} = iL_N \hat{B}(t). \quad (\text{XI.68})$$

Используя обозначение (XI.15), выражение (XI.66) для $\chi_{BA}(t)$ можно записать в элегантной форме

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} \langle \{ \hat{A}(0), \hat{B}(t) \} \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.69})$$

Используя равенства

$$\begin{aligned} \{ \rho_N^{\text{равн}}, \hat{A}(t) \} &= \frac{\partial \rho_N^{\text{равн}}}{\partial H_N} \{ H_N, \hat{A}(t) \} = \beta \rho_N^{\text{равн}} \partial_t \hat{A}(t) \equiv \\ &\equiv \beta \rho_N^{\text{равн}} \dot{\hat{A}}(t), \end{aligned} \quad (\text{XI.70})$$

можно получить несколько других выражений для функции отклика. Например, (XI.65) приводится к виду

$$\chi_{BA}(t) = \frac{\beta}{\Omega} \langle \dot{\hat{A}}(0) \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}} = - \frac{\beta}{\Omega} \langle \hat{A}(0) \dot{\hat{B}}(t) \rangle_{\text{равн}}, \quad (\text{XI.71})$$

откуда, в частности, следует полезное тождество

$$\langle \dot{\hat{A}}(0) \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}} = - \langle \hat{A}(0) \dot{\hat{B}}(t) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.72})$$

Таким образом, функция отклика определяется через равновесное среднее произведения динамических функций, вычисленных в два различных момента времени, и эволюция этих функций

подчиняется законам механики в отсутствие внешнего поля. Несмотря на то что вычисление выражений типа (XI.69) или (XI.71) эквивалентно решению полной задачи N тел, вывод этих выражений для линейного отклика является важным достижением. Они играют роль, аналогичную роли статистической суммы в равновесном случае; теперь остается только разработать приближенные методы их вычисления.

В случае броуновского движения осциллятора, обсуждавшемся выше, можно ввести обобщенную восприимчивость

$$\tilde{\chi}_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \chi_{BA}(t) dt, \quad (\text{XI.73})$$

с помощью которой преобразование Лапласа реакции

$$\langle \tilde{B} \rangle_{\omega} = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle \hat{B} \rangle_t dt \quad (\text{XI.74})$$

записывается в виде линейного соотношения

$$\frac{\langle \tilde{B} \rangle_{\omega}}{\Omega} = \tilde{\chi}_{BA}(\omega) \tilde{F}(\omega). \quad (\text{XI.75})$$

Например, в случае рассмотренной выше электрической системы положим

$$\hat{A} = \hat{B} = \hat{J}_{e,x} \equiv \sum_a e Z_a v_{a,x}.$$

Тогда проводимость $\sigma_e(\omega)$, определяемую как коэффициент пропорциональности между макроскопической объемной плотностью тока $\langle \tilde{J}_{e,x} \rangle_{\omega} / \Omega$ и электрическим полем $\tilde{E}(\omega)$, можно представить в виде

$$\sigma_e(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\beta e^{i\omega t}}{\Omega} \langle \hat{J}_{e,x}(0) \hat{J}_{e,x}(t) \rangle_{\text{равн}} dt. \quad (\text{XI.76})$$

Это соотношение является еще одним примером *формул Грина—Кубо*, определенных в (XI.4) и (XI.5). Оно выражает коэффициент переноса через интеграл по времени от *подынтегральной функции Грина—Кубо* (корреляционной функции) с осциллирующим множителем $e^{i\omega t}$.

Другой функцией, часто используемой в работах по теории линейной реакции, является *функция релаксации*

$$\mathbb{R}_{BA}(t) = \int_t^{\infty} \chi_{BA}(t') dt'. \quad (\text{XI.77})$$

Если на систему действует постоянная внешняя сила F , начиная с момента $t_0 = -\infty$ и до $t = 0$, когда она внезапно выключается, то реакция будет убывать до нуля в соответствии с уравнением (XI.61) или

$$\frac{\langle \hat{B} \rangle_{t>0}}{\Omega} = \int_{-\infty}^0 \chi_{BA}(t - t') F dt' \equiv \mathbb{R}_{BA}(t) F. \quad (\text{XI.78})$$

Однако, используя последнее из равенств (XI.71), найдем

$$\mathbb{R}_{BA}(t) = \frac{\beta}{\Omega} [\langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}} - \langle \hat{A}(0) \hat{B}(\infty) \rangle_{\text{равн}}] \equiv n\beta R_{BA}(t), \quad (\text{XI.79})$$

где $R_{BA}(t)$ — корреляционная функция величин $\hat{A}$ и $\hat{B}$ [ср. с (3.23)]¹⁾:

$$R_{BA}(t) = \frac{1}{N} \langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.80})$$

При записи второго равенства в (XI.79) использовалась эргодическая гипотеза, согласно которой величины $\hat{A}$ и $\hat{B}$ становятся независимыми при больших временах:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A}(0) \rangle_{\text{равн}} \langle \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}}, \quad (\text{XI.81})$$

и учитывалось, что

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}(t) \rangle_{\text{равн}} &= \int \rho_N^{\text{равн}} e^{iL_N t} \hat{B} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int \hat{B} e^{-iL_N t} \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \int \hat{B} \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \langle \hat{B} \rangle_{\text{равн}}. \end{aligned} \quad (\text{XI.82})$$

Последняя величина равна нулю по определению.

Очевидно, что с точностью до множителя $n\beta$ функция релаксации тождественно совпадает с обычной корреляционной функцией и в рассматриваемом случае нет необходимости различать эти две функции. Столь простое соотношение выполняется только в классическом, но не в квантовом случае²⁾.

¹⁾ Если величины $\hat{A}$ и $\hat{B}$ содержат суммы по N частицам, составляющим систему [этот случай всегда встречается в приложениях, за исключением явления самодиффузии, см. (XI.4)], то в определение корреляционной функции нужно ввести множитель N^{-1} , обеспечивающий конечное предельное значение этой функции в термодинамическом пределе, который рассматривается в разд. 5.

²⁾ См., например, [61].

2.2. Линейная реакция на силы, зависящие от пространственных координат

В данном разделе результаты, полученные в разд. 2.1, будут обобщены на случай системы, взаимодействующей с l различными полями, изменяющимися в пространстве. Гамильтониан взаимодействия с внешними полями имеет вид

$$\begin{aligned} H_{N, \text{внеш}} &= - \sum_{j=1}^l \int \hat{A}^{(j)}(\mathbf{r} | \mathbf{r}, \mathbf{v}) F^{(j)}(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = \\ &= - \sum_{j=1}^l \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \hat{A}_{-\mathbf{q}}^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) F_{\mathbf{q}}^{(j)}(t). \end{aligned} \quad (\text{XI.83})$$

Здесь введено преобразование Фурье динамических функций $\hat{A}^{(j)}$ по пространственным переменным

$$\hat{A}_{\mathbf{q}}^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \hat{A}^{(j)}(\mathbf{r} | \mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} \quad (\text{XI.84})$$

и аналогичные преобразования для сил. По техническим причинам удобно использовать большой, но конечный объем Ω и периодические граничные условия; тогда волновые векторы $\mathbf{q}$ будут принимать дискретные значения, как в (IX.8).

Вычислим фурье-компоненты произвольной реакции

$$\langle \hat{A}_{\mathbf{q}'}^{(k)} \rangle_t = \int \hat{A}_{\mathbf{q}'}^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{XI.85})$$

в линейном приближении по силам. Вследствие линейности обобщение результатов, полученных в предыдущем разделе, совершенно очевидно:

1. Реакция (XI.85) является суммой индивидуальных реакций, соответствующих каждому полю $F^{(j)}$.
2. Точно так же каждый член в сумме (XI.83) по волновым векторам $\mathbf{q}$ будет приводить к индивидуальной реакции, не зависящей от остальных слагаемых.
3. Так как гамильтониан изолированной системы обладает свойством трансляционной инвариантности, фурье-компонента силы $F_{\mathbf{q}}^{(j)}$ будет индуцировать реакцию с этим же волновым вектором:

$$\langle \hat{A}_{\mathbf{q}'}^{(k)} \rangle_t = \langle \hat{A}_{\mathbf{q}}^{(k)} \rangle_t \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (\text{XI.86})$$

Следовательно,

$$\langle \hat{A}_{\mathbf{q}}^{(k)} \rangle_t = \sum_{j=1}^l \int_{t_0}^t \chi_{A^{(k)} A^{(j)}}(\mathbf{q}; t - t') F_{\mathbf{q}}^{(j)}(t') dt'. \quad (\text{XI.87})$$

Чтобы упростить обозначения, ниже будут записываться уравнения, соответствующие случаю лишь одной реакции

$$\langle \hat{B}_q \rangle_t = \int B_q(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{XI.88})$$

произвольной наблюдаемой $\hat{B}$ на возмущение, создаваемое одной внешней силой

$$H_{N, \text{внеш}} = - \frac{1}{\Omega} \hat{A}_{-q}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) F_q(t). \quad (\text{XI.89})$$

За исключением дополнительного индекса q и множителя Ω^{-1} , эта задача совпадает со случаем, обсуждавшимся в разд. 2.1. В соответствии с (XI.69) и (XI.71) находим, что

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(q; t) &= \frac{1}{\Omega} \langle \{ \hat{A}_{-q}(0), \hat{B}_q(t) \} \rangle_{\text{равн}} = \\ &= \frac{\beta}{\Omega} \langle \dot{\hat{A}}_{-q}(0) \hat{B}_q(t) \rangle_{\text{равн}} = - \frac{\beta}{\Omega} \langle \hat{A}_{-q}(0) \dot{\hat{B}}_q(t) \rangle_{\text{равн}}. \end{aligned} \quad (\text{XI.90})$$

Здесь $\hat{B}_q(t)$ — решение уравнения

$$\partial_t \hat{B}_q(t) = iL_N \hat{B}_q(t), \quad (\text{XI.91})$$

аналогичного уравнению (XI.68), или

$$\hat{B}_q(t) = e^{iL_N t} \hat{B}_q. \quad (\text{XI.92})$$

С помощью преобразования Лапласа

$$\langle \tilde{\hat{B}}_q \rangle_\omega = \int_0^\infty e^{i\omega t} \langle \hat{B}_q \rangle_t dt \quad (\text{XI.93})$$

и аналогичных формул для величин $\tilde{F}_{q, \omega}$ и $\tilde{\chi}_{BA}(q; \omega)$ выражение (XI.87) можно записать в виде

$$\langle \tilde{\hat{B}}_q \rangle_\omega = \tilde{\chi}_{BA}(q; \omega) \tilde{F}_{q, \omega}. \quad (\text{XI.94})$$

Проиллюстрируем эти формальные результаты на частном примере; рассмотрим ток, индуцируемый в системе заряженных частиц продольным электрическим полем. Используем калибровку, в которой векторный потенциал равен нулю; тогда электрическое поле выражается через градиент скалярного потенциала U в виде

$$\mathbf{E}_{\text{внеш}} = -\nabla U. \quad (\text{XI.95})$$

Взаимодействие зарядов $Z_a e$ с полем описывается гамильтонианом

$$\begin{aligned} H_{N, \text{внеш}} &= \sum_{a=1}^N Z_a e U(\mathbf{r}_a; t) = \int \sum_{a=1}^N Z_a e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) U(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = \\ &= - \frac{1}{\Omega} \sum_q \hat{\rho}_{e, -q} (-U_q(t)), \end{aligned} \quad (\text{XI.96})$$

где

$$\hat{\rho}_{e, q} = \sum_{a=1}^N Z_a e^{-i q \cdot r_a} \quad (\text{XI.97})$$

есть фурье-компонента плотности заряда. Очевидно, что гамильтониан (XI.96) имеет вид (XI.83), хотя внешняя «сила» — $U_q(t)$ не является реальной физической силой. Для фурье-компоненты плотности тока

$$\hat{j}_{e, q} = \sum_{a=1}^N Z_a e v_a e^{-i q \cdot r_a} \quad (\text{XI.98})$$

соответствующая функция отклика имеет вид

$$\chi_{j_e, \rho_e}(q; t) = \frac{\beta}{\Omega} \langle \dot{\hat{\rho}}_{e, -q}(0) \hat{j}_{e, q}(t) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.99})$$

Так как временная производная плотности заряда связана с плотностью электрического тока уравнением неразрывности типа (VII.126):

$$\partial_t \hat{\rho}_{e, q} = -i q \cdot \hat{j}_{e, q}, \quad (\text{XI.100})$$

то, как и ожидалось, плотность индуцированного тока пропорциональна внешнему электрическому полю $E_{\text{внеш}, q} = -i q U_q$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{j}_{e, q} \rangle_t &= \int_{t_0}^t \chi_{j_e, \rho_e}(q; t - t') (-U_q(t')) dt' \equiv \\ &\equiv \int_{t_0}^t \sigma_e(q; t - t') \cdot E_{\text{внеш}, q}(t') dt', \end{aligned} \quad (\text{XI.101})$$

где σ_e — тензор с компонентами

$$\sigma_{e, ij}(q; t) = \frac{\beta}{\Omega} \langle \hat{J}_{e, -q, j}(0) \hat{J}_{e, q, i}(t) \rangle \quad (i, j \in x, y, z). \quad (\text{XI.102})$$

Отметим, что тензор σ_e пропорционален корреляционной функции плотности тока $\hat{j}_{e, q}$ и не является запаздывающей функцией отклика χ_{AB} ; это обусловлено тем, что макроскопической «силой» является величина $(-U_q)$, а не реальная физическая сила $E_{\text{внеш}, q}$.

Подчеркнем также, что преобразование Лапласа равенства (XI.102), являющееся обобщением результата (XI.76) на случай полей, зависящих от пространственных координат, в общем случае не может быть отождествлено с экспериментально измеряемым тензором проводимости, так как последняя величина определяется как отношение плотности тока к суммарному электрическому полю E_q , а не к его внешней части $E_{\text{внеш}, q}$. Эти два поля, конечно, связаны между собой уравнениями Максвелла (в которые входят

также плотности индуцированных зарядов и токов), однако вследствие дальнодействующего характера кулоновских сил эта связь имеет сложную структуру [61].

2.3. Общие свойства функций отклика

Если предположить, что преобразование Лапласа, определяющее обобщенную восприимчивость

$$\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{q}; \omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \chi_{BA}(\mathbf{q}; t) dt, \quad (\text{XI.103})$$

существует при действительных ω (откуда следует, что функция $\tilde{\chi}_{AB}(\mathbf{q}; \mathfrak{z})$, полученная при замене ω комплексной переменной $\mathfrak{z}$, аналитична в S^+), то, как легко показать, большинство результатов, доказанных для броуновского движения осциллятора, остается справедливым в этом более общем случае.

Единственным новым свойством является то, что существуют соотношения симметрии, связывающие между собой функции отклика $\chi_{BA}(\mathbf{q}; t)$ и $\chi_{AB}(\mathbf{q}; t)$. Чтобы получить эти соотношения, рассмотрим последнее из выражений (XI.90) для функции отклика

$$\chi_{BA}(\mathbf{q}; t) = -\frac{\beta}{\Omega} \langle \hat{A}_{-\mathbf{q}}(0) \dot{\hat{B}}_{\mathbf{q}}(t) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.104})$$

Вследствие стационарности его можно переписать в виде

$$\chi_{BA}(\mathbf{q}; t) = -\frac{\beta}{\Omega} \langle \dot{\hat{B}}_{\mathbf{q}}(0) \hat{A}_{-\mathbf{q}}(-t) \rangle_{\text{равн}} = -\chi_{AB}(-\mathbf{q}; -t). \quad (\text{XI.105})$$

При записи последнего равенства использовалось второе выражение (XI.90) для функции отклика; в самом деле, хотя до сих пор эта функция рассматривалась лишь при $t \geq 0$, различные выражения (XI.90) определяют ее также и при $t < 0$.

Равенство (XI.105) показывает, что для нахождения связи между χ_{BA} и χ_{AB} нужно знать, как эти функции преобразуются при изменении знака времени ($t \Rightarrow -t$) и при пространственных отражениях ($\mathbf{r} \Rightarrow -\mathbf{r}$ или $\mathbf{q} \Rightarrow -\mathbf{q}$). Используя определение различных величин $\hat{A}_{\mathbf{q}}(t)$ и $\hat{B}_{\mathbf{q}}(t)$, можно показать, что все они являются либо четными, либо нечетными относительно этих преобразований. Следовательно, согласно (XI.105),

$$\chi_{BA}(\mathbf{q}; t) = -\varepsilon_{BA} \chi_{AB}(\mathbf{q}; t), \quad (\text{XI.106})$$

где $\varepsilon_{BA} = \pm 1$, мы получили известные соотношения Онзагера. Вычисление знака параметра ε_{BA} является сложной задачей [19], [61]; однако в случае исследуемых нами простых газов и жидкостей польза от этих общих соотношений невелика. Поэтому ограничимся случаем $\hat{B}_{\mathbf{q}} \equiv \hat{A}_{\mathbf{q}}$, в котором подобные вопросы не

возникают. Тогда восприимчивость χ_{AA} характеризуется следующими свойствами (ср. с результатами разд. 1).

1. *Симметрия по частоте и волновому вектору.* Если наблюдаемая $\hat{A}(\mathbf{r}|\mathbf{r}, \mathbf{v})$ является действительной функцией, то

$$\hat{A}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \hat{A}_{-\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \quad (\text{XI.107})$$

откуда сразу следует соотношение

$$\chi_{AA}(\mathbf{q}; \omega) = \chi_{AA}(-\mathbf{q}; -\omega)^* \quad (\text{XI.108})$$

обобщающее результат (XI.32).

2. *Работа, совершаемая внешней силой.* Расчет проводится по аналогии со случаем броуновского движения осциллятора. Если система возбуждается силой

$$F(\mathbf{r}; t) = F_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (\text{XI.109})$$

то мощность, рассеиваемая в единице объема, равна

$$\frac{P(t)}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \int \left(\frac{d\langle A(\mathbf{r}) \rangle_t}{dt} \right) F(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \quad (\text{XI.110})$$

Вычисляя среднее за период, получим, что в пределе больших времен рассеиваемая мощность пропорциональна мнимой части восприимчивости

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{P(t)}}{\Omega} = \omega \tilde{\chi}_{AA}''(\mathbf{q}; \omega) \overline{F(\mathbf{r}; t)^2}. \quad (\text{XI.111})$$

Так как полученное выражение пропорционально квадрату F , мы не можем просто просуммировать их, если имеется несколько полей, взаимодействующих с различными переменными $\hat{A}^{(1)} \dots, \dots, \hat{A}^{(l)}$; однако результат, соответствующий этому более общему случаю, нам не понадобится.

3. *Соотношения Крамерса—Кронига.* Вследствие аналитичности $\tilde{\chi}_{AA}(\mathbf{q}; \mathfrak{z})$ в S^+ выполняются соотношения

$$\tilde{\chi}_{AA}'(\mathbf{q}; \omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}_{AA}''(\mathbf{q}; \omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (\text{XI.112})$$

$$\tilde{\chi}_{AA}''(\mathbf{q}; \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}_{AA}'(\mathbf{q}; \omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (\text{XI.113})$$

аналогичные (XI.42).

4. *Флуктуационно-диссипационная теорема.* Определяя корреляционную функцию переменной $\hat{A}_{\mathbf{q}}$ как

$$R_{AA}(\mathbf{q}; t) = \frac{1}{N} \langle \hat{A}_{-\mathbf{q}}(0) \hat{A}_{\mathbf{q}}(t) \rangle_{\text{равн}}, \quad (\text{XI.114})$$

последнее равенство в (XI.90) можно записать в виде

$$\chi_{AA}(q; t) = -n\beta\partial_t R_{AA}(q; t). \quad (\text{XI.115})$$

Это равенство является одним из вариантов флуктуационно-диссипационной теоремы: функция R_{AA} описывает спонтанные флуктуации переменной $\hat{A}_q$ в состоянии равновесия, тогда как функция χ_{AA} характеризует диссипацию при наличии внешней силы. Можно преобразовать этот результат к более известному виду, записывая вместо (XI.115)

$$R_{AA}(q; t) = \frac{k_B T}{n} \int_t^\infty \chi_{AA}(q; t') dt', \quad (\text{XI.116})$$

где использовалось предположение $R_{AA}(q; \infty) = 0$, аналогичное (XI.81) и (XI.82). Равенство (XI.116) полностью тождественно (XI.45) и может исследоваться прежними методами; в результате получим

$$R_{AA}(q; t) = \frac{k_B T}{\pi n} \int_{-\infty}^\infty e^{-i\omega t} \frac{\tilde{\chi}_{AA}''(q; \omega)}{\omega} d\omega. \quad (\text{XI.117})$$

3. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ И ГИДРОДИНАМИКА

Метод корреляционных функций применяется к линейным эффектам, создаваемым внешними силами, произвольно изменяющимися в пространстве и во времени. Однако известно, что если изменения в пространстве и во времени являются достаточно медленными (т. е. в случае, когда волновое число q и частота ω стремятся к нулю), то сохраняющиеся переменные должны подчиняться относительно простым уравнениям гидродинамики. Конечно, гидродинамическое описание не ограничивается линейным режимом: при малых q и ω амплитуда процесса может быть большой. Тем не менее существует область, описываемая как теорией линейной реакции, так и уравнениями гидродинамики; эта область характеризуется как малыми q и ω , так и малыми амплитудами отклонений от состояния равновесия. Сопоставляя эти два описания, можно получить микроскопические выражения для коэффициентов переноса через функции отклика [31, 51].

Однако здесь мы сталкиваемся со следующей проблемой: диссипативное поведение, описываемое уравнениями гидродинамики, вообще говоря, индуцируется не внешними полями, а градиентами локальных термодинамических величин. Например, коэффициент теплопроводности появляется в законе Фурье

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}, \quad (\text{XI.118})$$

в котором градиент температуры создается с помощью условий, налагаемых на границах системы, а не за счет взаимодействия с внешней силой! Тем не менее к этой задаче можно применить рассматриваемый метод, если мы введем искусственно внешние силы, создающие такие же тепловые потоки, как и в действительности. Уточним эти соображения, вводя два предположения.

1. Макроскопические законы, описываемые линеаризованными уравнениями гидродинамики, справедливы при q и ω , стремящихся к нулю, и вблизи от состояния равновесия.
2. Эти законы не изменяются в воображаемых ситуациях, когда нефизические силы взаимодействуют с сохраняющимися макроскопическими переменными.

Тогда метод корреляционных функций приводит к микроскопическим выражениям для коэффициентов переноса, которые имеют вид *формул Грина—Кубо*, как и предполагалось (но не доказывалось) при записи коэффициента самодиффузии в виде (XI.5); т. е. коэффициент переноса выражается через интеграл от временной корреляционной функции некоторого микроскопического выражения для потока.

Исследуем более подробно коэффициент сдвиговой вязкости. С этой целью рассмотрим линеаризованные уравнения Навье—Стокса для фурье-компонент (V.386) и (V.39). Фурье-компоненту $u_q(t)$ поля скорости можно представить в виде суммы продольной и поперечной составляющих:

$$u_{\parallel, q} = \frac{q(u_q \cdot q)}{q^2}, \quad u_{\perp, q} = \frac{q \times (u_q \times q)}{q^2}. \quad (\text{XI.119})$$

Эта терминология обусловлена тем, что вектор $u_{\parallel, q}$ коллинеарен q [его обратное преобразование Фурье удовлетворяет условию $\nabla \times u_{\parallel}(r) = 0$], тогда как вектор $u_{\perp, q}$ ортогонален q [$\nabla \cdot u_{\perp}(r) = 0$]. Уравнение для поперечной составляющей отделяется от остальных уравнений:

$$\partial_t u_{\perp, q} = \frac{F_{\perp, q}(t)}{m} - q^2 \left(\frac{\eta}{\rho} \right) u_{\perp, q}. \quad (\text{XI.120})$$

Здесь в правую часть было добавлено ускорение, создаваемое поперечной составляющей внешней силы

$$F_{\perp, q}(t) = \frac{q \times (F_q(t) \times q)}{q^2}. \quad (\text{XI.121})$$

Применим к уравнению (XI.120) преобразование Лапласа, вводя, как в (XI.25)

$$\tilde{u}_{\perp, q}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} u_{\perp, q}(t) dt. \quad (\text{XI.122})$$

Предполагая, что $\mathbf{u}_{\perp, q} = 0$ при $t = 0$, легко получим

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\perp, q}(\omega) = \frac{1}{m(-i\omega + q^2\eta/\rho)} \tilde{\mathbf{F}}_{\perp, q}(\omega) \quad (\text{XI.123})$$

[преобразованная сила определяется соотношением, аналогичным (XI.122)].

Если бы мы нашли или каким-либо образом угадали вид гамильтониана $H_{N, \text{внеш}}$, описывающего взаимодействие нашей системы с поперечной силой $\mathbf{F}_{\perp, q}$, то в соответствии с результатом (XI.94) теории линейной реакции можно было записать

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\perp, q}(\omega) = \tilde{\chi}_{BA}(q; \omega) \tilde{\mathbf{F}}_{\perp, q}(\omega), \quad (\text{XI.124})$$

где $\hat{A}$ — динамическая переменная, которая взаимодействует с $\mathbf{F}_{\perp, q}$ [как в (XI.89)], и $\hat{B}$ — переменная, характеризующая свойством $\langle \hat{B}_q \rangle_t = \mathbf{u}_{\perp, q}(t)$. Тогда, сопоставляя (XI.123) с (XI.124), мы получили бы соотношение, связывающее η с микроскопической характеристикой $\tilde{\chi}_{BA}(q; \omega)$. В самом деле, можно взять двойной предел выражения (XI.123), полагая сначала $q \rightarrow 0$, а затем $\omega \rightarrow 0$ (т. е. $q \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ при условии $\omega \gg \eta q^2/\rho$), и получить

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\perp, q}(\omega) = \left(\frac{-1}{mi\omega} + \frac{q^2\eta}{m\rho\omega^2} + \dots \right) \tilde{\mathbf{F}}_{\perp, q}(\omega). \quad (\text{XI.125})$$

Если в этом предельном случае выражение (XI.124) записывается в аналогичном виде, то, сравнивая два результата, получим микроскопическое определение коэффициента η .

Теперь возникает следующая проблема: не имеется такого физического поперечного поля, которое взаимодействовало бы с гидродинамической переменной $\mathbf{u}_{\perp, q}$ в электрически нейтральной среде. В самом деле, механические силы обычно вводятся с помощью потенциала: $\mathbf{F} = -\partial U/\partial \mathbf{r}$; это соотношение в фурье-пространстве принимает вид $\mathbf{F}_q = -iqU_q$; очевидно, что это продольная сила! Тем не менее предположим, что частицы системы обладают малым электрическим зарядом e ; тогда поперечное электромагнитное поле, описываемое поперечным векторным потенциалом $\mathcal{A}(\mathbf{r}; t)$, удовлетворяющим условию $\partial/\partial \mathbf{r} \cdot \mathcal{A} = 0$, при нулевом скалярном потенциале, будет воздействовать на частицу с силой, имеющей ненулевую поперечную компоненту. В самом деле, электрическое и магнитное поля

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}; t) &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathcal{A}(\mathbf{r}; t), \\ \mathcal{H}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}; t) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \times \mathcal{A}(\mathbf{r}; t) \end{aligned} \quad (\text{XI.126})$$

являются поперечными. Примером такого поля служит монохроматическая поляризованная плоская волна с характеристиками

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(\mathbf{r}; t) &= a \mathbf{1}_y e^{i(\omega t - qx)}, \\ \mathbf{E}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}; t) &= -\frac{i\omega}{c} a \mathbf{1}_y e^{i(\omega t - qx)}, \\ \mathcal{H}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}; t) &= -iq a \mathbf{1}_z e^{i(\omega t - qx)}.\end{aligned}\quad (\text{XI.127})$$

Ясно, что такая ситуация не может быть реализована в действительности: все частицы имеют один и тот же заряд, а полный импульс изолированной системы сохраняется, так что ток, появившийся однажды, никогда не прекратится и статический коэффициент электропроводности будет равен бесконечности. Однако можно не обращать внимания на нереальность такой ситуации и даже еще больше уклониться от «реальной» действительности, принимая, что заряд e каждой частицы становится бесконечно малым ($e \rightarrow 0$). Это позволяет отождествить внешние поля $\mathbf{E}_{\text{внеш}}$ и $\mathcal{H}_{\text{внеш}}$ с внутренними полями, которые появляются в макроскопическом уравнении (XI.120), так как различия между этими полями исчезают при $e \rightarrow 0$. Кроме того, в этом предельном случае выражение для силы Лоренца, действующей на частицу среды с координатами $(\mathbf{r}_a, \mathbf{v}_a)$,

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_a, \mathbf{v}_a; t) = e [\mathbf{E}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}_a; t) + \mathbf{v}_a \times \mathcal{H}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}_a; t)], \quad (\text{XI.128})$$

упрощается, так как средняя скорость $\langle \mathbf{v}_a \rangle_t$ пропорциональна e и, следовательно, второе слагаемое в (XI.128) имеет порядок e^2 и им можно пренебречь; таким образом, эта сила становится чисто поперечной. Также очевидно, что электрическое взаимодействие между заряженными частицами имеет порядок e^2 .

Таким образом, нам нужно вычислить среднюю скорость среды в неравновесном состоянии

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{\rho} \langle \hat{\mathbf{J}}_\rho(\mathbf{r}) \rangle_t, \quad (\text{XI.129})$$

где следует воспользоваться определением (VII.115), или преобразование Фурье ее поперечной компоненты, индуцированной внешней силой $\mathbf{F}_\perp(\mathbf{r}; t) = e \mathbf{E}_{\text{внеш}}(\mathbf{r}; t)$. Для применения метода функций отклика теперь нужно получить гамильтониан H_N , характеризующий взаимодействие с этой силой. Соответствующие вычисления весьма трудоемки¹⁾, так как при наличии векторного потенциала необходимо заменить импульс на $\mathbf{p}_a = m\mathbf{v}_a + (e\mathcal{A}/c)$. Вместо этого приведем результат для электрической системы, введенной в конце раздела 2.2, где для нее было получено соотношение (XI.101). Будем рассуждать следующим образом.

¹⁾ Эти вычисления приводятся в работе Латтинжера [59].

1. Отметим, что хотя соотношение (XI.101) было получено для продольного поля с калибровкой, в которой $\mathcal{A} = 0$, оно должно быть инвариантным относительно калибровочных преобразований и, в частности, остается справедливым в случае, когда $V = 0$ и $\mathcal{A} \neq 0$.
2. Предположим, что этот же результат останется неизменным, если векторный потенциал будет поперечным.
3. Заметим, что если все частицы имеют одинаковый заряд, то поток частиц и электрический ток связаны простым соотношением

$$\hat{\mathbf{j}}_{\rho, \mathbf{q}} = \frac{m}{e} \hat{\mathbf{j}}_{e, \mathbf{q}}. \quad (\text{XI.130})$$

Тогда из (XI.101) и (XI.102) получим

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\perp, \mathbf{q}}(\omega) = \tilde{\sigma}_{\rho}(\mathbf{q}; \omega) \tilde{\mathbf{F}}_{\perp, \mathbf{q}}(\omega), \quad (\text{XI.131})$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\rho, ij}(\mathbf{q}; \omega) &= \frac{1}{ne^2} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \sigma_{e, ij}(\mathbf{q}; t) dt = \\ &= \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \frac{\beta}{m\rho} \langle \hat{J}_{\rho, \perp, -\mathbf{q}, j}(0) \hat{J}_{\rho, \perp, \mathbf{q}, i}(t) \rangle_{\text{равн}} dt. \end{aligned} \quad (\text{XI.132})$$

Здесь $\hat{\mathbf{J}}_{\rho, \perp, \mathbf{q}}$ — поперечная компонента плотности импульса

$$\hat{\mathbf{J}}_{\rho, \mathbf{q}} = \sum_{a=1}^N m \mathbf{v}_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}. \quad (\text{XI.133})$$

Как и в замечании, следующем за формулой (XI.102), снова отметим, что величина $\tilde{\sigma}_{\rho}$ не является обобщенной восприимчивостью; она совпадает с преобразованием Лапласа корреляционной функции потока массы $\hat{\mathbf{J}}_{\rho, \perp, \mathbf{q}}$, т. е. имеет вид подынтегральной функции Грина — Кубо¹⁾.

В изотропной среде $\tilde{\sigma}_{\rho}$ зависит не от вектора $\mathbf{q}$, а только от скаляра q^2 ; удобно переписать соотношения (XI.131) и (XI.132) в системе отсчета, в которой вектор $\mathbf{q}$ направлен вдоль $\mathbf{l}_x$ [см. (XI.127)]. Проецируя соотношение (XI.131) на ось y , имеем

$$\tilde{u}_{y, \mathbf{q}}(\omega) = \tilde{\sigma}_{\rho, yy}(q; \omega) \tilde{F}_{y, \mathbf{q}}(\omega), \quad (\text{XI.134})$$

где

$$\tilde{\sigma}_{\rho, yy}(q; \omega) = \int_0^{\infty} \frac{\beta e^{i\omega t}}{m\rho\Omega} \langle \hat{J}_{\rho, y, -\mathbf{q}}(0) \hat{J}_{\rho, y, \mathbf{q}}(t) \rangle_{\text{равн}} dt. \quad (\text{XI.135})$$

¹⁾ Другая точка зрения высказывается в работе Форстера [30].

Согласно (XI.123), полученное выражение сингулярно при $q, \omega \rightarrow 0$. Это обусловлено, конечно, тем, что полный импульс системы сохраняется. Математическим выражением этого свойства является то, что при $q = 0$ уравнение движения (XI.91), или

$$\partial_t \hat{J}_{\rho, y, q} = iL_N \hat{J}_{\rho, y, q} = - \{H_N, \hat{J}_{\rho, y, q}\}, \quad (\text{XI.136})$$

принимает вид $\partial_t \hat{J}_{\rho, y, 0} = 0$, так как скобка Пуассона величины $\hat{J}_{\rho, y, 0} = \sum_a m v_{a, y}$ с H_N равна нулю. Ниже будет показано, что при малых q уравнение (XI.136) принимает вид

$$\partial_t \hat{J}_{\rho, y, q} = - i q \hat{\Pi}_{xy, q}(t), \quad (\text{XI.137})$$

где $\hat{\Pi}_{xy, q}(t)$ — преобразование Фурье xy -компоненты тензора потока импульса, т. е.

$$\hat{\Pi}_{xy, q}(t) = e^{iL_N t} \hat{\Pi}_{xy, q}, \quad (\text{XI.138})$$

где

$$\hat{\Pi}_{xy, q} = \int e^{-i q \cdot r} \hat{\Pi}_{xy}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{XI.139})$$

и $\hat{\Pi}_{xy}(\mathbf{r})$ определяется формулой (VII.136).

С помощью (XI.137) и обширных, но простых вычислений, приведенных ниже, показывается, что выражение (XI.135) можно переписать в виде, аналогичном (XI.125):

$$\tilde{\sigma}_{\rho, yy}(q; \omega) = \frac{-1}{im\omega} + \frac{q^2 \eta(q; \omega)}{m\rho\omega^2}. \quad (\text{XI.140})$$

В предельном случае, когда q и ω стремятся к нулю, отсюда следует формула для коэффициента сдвиговой вязкости

$$\eta = \eta(0; 0) = n\beta \int_0^\infty R_{J_{xy}J_{xy}}(t) dt, \quad (\text{XI.141})$$

где корреляционная функция $R_{J_{xy}J_{xy}}$ имеет вид

$$R_{J_{xy}J_{xy}}(t) = \frac{1}{N} \langle \hat{J}_{xy}(0) \hat{J}_{xy}(t) \rangle_{\text{равн}}, \quad (\text{XI.142})$$

причем

$$\hat{J}_{ij}(t) = e^{iL_N t} \hat{J}_{ij} \quad (i, j \in (x, y, z)) \quad (\text{XI.143})$$

и

$$\hat{J}_{ij} = \int \hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{a=1}^N \left(m v_{a, i} v_{a, j} - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} r_{ab, i} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{ab, j}} \right). \quad (\text{XI.144})$$

Равенство (XI.141) является формулой Грина — Кубо для коэффициента сдвиговой вязкости.

Приведем здесь основные этапы вычислений, с помощью которых из (XI.35) следует (XI.141). Получим сначала уравнение (XI.137). Проще всего воспользоваться законами сохранения, выведенными в гл. VII. Запишем уравнение (VII.128) в обозначениях данного раздела:

$$\partial_t \langle \hat{J}_{\rho, i}(\mathbf{r}) \rangle_t + \sum_{j=x, y, z} \frac{\partial}{\partial r_j} \langle \hat{\Pi}_{ij}(\mathbf{r}) \rangle_t = 0 \quad (\text{XI.145})$$

Используя (VII.18), (VIII.10) и (XI.64), для любой фазовой функции $\hat{A}$ получим

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_t &= \int \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \int A(\mathbf{r}, \mathbf{v}) e^{-iL_N t} \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \int (e^{iL_N t} \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{v})) \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{XI.146})$$

Из (XI.146) следует

$$\int \left[\partial_t \hat{J}_{\rho, i}(\mathbf{r}, t) + \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \hat{\Pi}_{ji}(\mathbf{r}; t) \right] \rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = 0, \quad (\text{XI.147})$$

где

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\rho, i}(\mathbf{r}; t) &= e^{iL_N t} \hat{J}_{\rho, i}(\mathbf{r}), \\ \hat{\Pi}_{ji}(\mathbf{r}; t) &= e^{iL_N t} \hat{\Pi}_{ji}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{XI.148})$$

Соотношение (XI.147) выполняется при любой начальной функции $\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0)$, которая описывает медленно изменяющиеся процессы; следовательно,

$$\partial_t \hat{J}_{\rho, i}(\mathbf{r}; t) + \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \hat{\Pi}_{ji}(\mathbf{r}; t) = 0 \quad (\text{XI.149})$$

для любых медленно изменяющихся процессов. Применяя к (XI.149) преобразование Фурье, получим (XI.137); кроме того, равенства (XI.148) эквивалентны (XI.136) и (XI.138).

Затем, чтобы получить соотношение (XI.140) для $\sigma_{\rho, yy}(q; \omega)$, воспользуемся тем, что формула (XI.135) тождественна выражению

$$\tilde{\sigma}_{\rho, yy}(q; \omega) = -\frac{1}{\omega^2} \int_0^\infty \left[\frac{\beta}{m\rho\Omega} \langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \hat{J}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} \frac{\partial^2}{\partial t^2} e^{i\omega t} \right] dt. \quad (\text{XI.150})$$

Интегрируя в этом равенстве дважды по частям, получим

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\rho, yy}(q, \omega) &= -\frac{1}{\omega^2} \int_0^\infty \frac{\beta e^{i\omega t}}{m\rho\Omega} \langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \ddot{\hat{J}}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} dt + \\ &+ \frac{\beta}{i\omega m\rho\Omega} [\langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \dot{\hat{J}}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} e^{i\omega t}]_0^\infty + \\ &+ \frac{\beta}{\omega^2 m\rho\Omega} [\langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \hat{J}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} e^{i\omega t}]_0^\infty. \end{aligned} \quad (\text{XI.151})$$

Последние два слагаемые соответствуют вкладам от границ интервала, которые появляются при интегрировании по частям. Предполагая, что корреля-

ционные функции стремятся к нулю при $t \rightarrow \infty$, эти слагаемые можно вычислить с помощью следующих формул для средних значений:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \hat{J}_{\rho, y, q}(0) \rangle^{\text{равн}} &= \sum_{a, b=1}^N m^2 \langle v_{a, y} v_{b, y} e^{iq \cdot (r_a - r_b)} \rangle^{\text{равн}} = \\ &= \sum_{a, b=1}^N m^2 \langle v_{a, y}^2 \rangle^{\text{равн}} \delta_{ab} = m^2 N k_B T \end{aligned} \quad (\text{XI.152})$$

и

$$\langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \dot{\hat{J}}_{\rho, y, q}(0) \rangle^{\text{равн}} = \sum_{a, b=1}^N m^2 \langle v_{a, x} \dot{v}_{b, x} e^{iq \cdot (r_a - r_b)} \rangle^{\text{равн}} = 0, \quad (\text{XI.153})$$

так как в соответствии с (I.1) и (I.2) ускорение $\dot{v}_{b, x} = F_{b, x}(r)/m$ не зависит от $\mathbf{r}$ и $\langle v_{a, x} \rangle^{\text{равн}} = 0$.

Рассматривая подынтегральную функцию в соотношении (XI.151), воспользуемся результатами (XI.72) и (XI.137), согласно которым

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_{\rho, y, -q}(0) \ddot{\hat{J}}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} &= - \langle \dot{\hat{J}}_{\rho, y, -q}(0) \dot{\hat{J}}_{\rho, y, q}(t) \rangle^{\text{равн}} = \\ &= q^2 \langle \hat{\Pi}_{xy, -q}(0) \hat{\Pi}_{xy, q}(t) \rangle^{\text{равн}}. \end{aligned} \quad (\text{XI.154})$$

Комбинируя эти результаты, приходим к равенству (XI.140), в котором

$$\eta(q; \omega) = \int_0^\infty \frac{\beta e^{i\omega t}}{\Omega} \langle \hat{\Pi}_{xy, -q}(0) \hat{\Pi}_{xy, q}(t) \rangle^{\text{равн}} dt. \quad (\text{XI.155})$$

В предельном случае $q, \omega \rightarrow 0$ это выражение переходит в формулу Грина — Кубо (XI.141).

Аналогичным образом можно получить формулы Грина — Кубо для других коэффициентов молекулярного переноса. Для коэффициента объемной вязкости ζ [точнее, для комбинации $4\eta/3 + \zeta$, которая появляется в продольной компоненте линеаризованного уравнения Навье — Стокса (V.38б)] получим

$$\frac{4\eta}{3} + \zeta = \beta n \int_0^\infty R_{J'_{xx} J'_{xx}}(t) dt, \quad (\text{XI.156})$$

где

$$R_{J'_{xx} J'_{xx}}(t) = \frac{1}{N} \langle \hat{J}'_{xx}(0) \hat{J}'_{xx}(t) \rangle^{\text{равн}}. \quad (\text{XI.157})$$

В рассматриваемом здесь случае канонического ансамбля ¹⁾

$$\hat{J}'_{xx} = \hat{J}_{xx} - p\Omega + (H_N - \langle H_N \rangle^{\text{равн}}) \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{\epsilon}} \right)_n, \quad (\text{XI.158})$$

¹⁾ Выражение для потока J'_{xx} в формуле (XI.157) зависит от типа рассматриваемого равновесного ансамбля (мы всегда будем использовать канонический ансамбль). Такая зависимость обусловлена особыми свойствами предельного перехода $q, \omega \rightarrow 0$ в формуле для коэффициента $4\eta(q; \omega)/3 + \zeta(q, \omega)$, аналогичной (XI.155).

где величина $\hat{J}_{xx}$ определяется равенством (XI.144) и p и $\bar{\epsilon}$ — равновесные давление и плотность энергии соответственно.

Чтобы получить аналогичную формулу для коэффициента теплопроводности, нужно только подобрать внешнее поле, создающее градиент температуры. Примечательно то, что такое поле существует в природе: это гравитационное поле. В самом деле, в теории относительности плотность энергии выступает как массовая плотность $\bar{\epsilon}(\mathbf{r})/c^2$, взаимодействующая с гравитационным полем. Эти эффекты чрезвычайно малы, что не имеет особого значения; в самом деле, даже если такого взаимодействия

$$H_{N, \text{внеш}} = - \int \hat{\bar{\epsilon}}(\mathbf{r}) \left(\frac{-U(\mathbf{r}; t)}{c^2} \right) d\mathbf{r} \quad (\text{XI.159})$$

(где U — гравитационный потенциал) не существует, его можно было бы ввести искусственно. Теперь, используя те же рассуждения, что и в случае коэффициентов вязкости, придем к формуле

$$\kappa = \frac{n}{k_B T^2} \int_0^\infty R_{J_{Q,x} J_{Q,x}}(t) dt, \quad (\text{XI.160})$$

где

$$R_{J_{Q,x} J_{Q,x}}(t) = \frac{1}{N} \langle \hat{J}_{Q,x}(0) \hat{J}_{Q,x}(t) \rangle_{\text{равн}}. \quad (\text{XI.161})$$

Здесь величина $\hat{J}_{Q,x}$ является полным тепловым потоком в системе:

$$\hat{J}_{Q,x} = \hat{J}_{\bar{\epsilon},x} - h \sum_{i=1}^N v_{a,x}, \quad (\text{XI.162})$$

который получается из полного потока энергии (VII.149) или

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\bar{\epsilon},x} &\equiv \int \hat{J}_{\bar{\epsilon},x}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{a=1}^N \left[v_{a,x} \left(\frac{mv_a^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} V(r_{ab}) \right) - \mathbf{v}_a \cdot \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_{ab}} r_{ab,x} \right] \end{aligned} \quad (\text{XI.163})$$

посредством вычитания потока равновесной энтальпии, отнесенной к числу частиц,

$$h = \frac{\bar{\epsilon} + p}{n}. \quad (\text{XI.164})$$

И, наконец, коэффициент самодиффузии можно определить, рассматривая взаимодействие выделенной частицы с внешним по-

лем; в этом случае снова приходим к формуле Грина — Кубо (XI.5), получая ее обоснование в рамках статистической механики.

4. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ И НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Когда пучок частиц (нейтронов, фотонов, электронов) попадает в систему многих тел, частицы рассеиваются и передают свою энергию и импульс системе. Эффективное сечение этого неупругого рассеяния непосредственно выражается через корреляционные функции. В случае простых сред наиболее подходящими объектами исследования являются нейтроны и фотоны (лазерное излучение). Несмотря на то что мы ограничиваемся лишь классическими системами, здесь будет обсуждаться рассеяние нейтронов, которое относится к квантовым явлениям. Рассеяние света кратко анализируется в разд. 5.

Рассеяние частицы на макроскопическом объекте иллюстрируется на фиг. XI.2, где

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{пад}} &\sim \exp [i (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega_0 t)], \\ \Psi_{\text{рас}} &\sim \exp \{i [(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_0 + \omega) t]\}\end{aligned}\quad (\text{XI.165})$$

— амплитуды плоских монохроматических волн, соответствующих падающим [с импульсом $\mathbf{p}_{\text{пад}} = \hbar \mathbf{k}_0$ и энергией $E_{\text{пад}} = \hbar \omega_0$] и рассеянными [с $\mathbf{p}_{\text{рас}} = \hbar (\mathbf{k}_0 + \mathbf{q})$ и $E_{\text{рас}} = \hbar (\omega_0 + \omega)$] частицам соответственно. Направление вектора $\mathbf{p}_{\text{рас}}$ характеризуется углами χ и Φ . Следовательно, передаваемые частице импульс и энергия равны

$$\Delta \mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}, \quad \Delta E = \hbar \omega. \quad (\text{XI.166})$$

Энергия и импульс связаны между собой дисперсионным соотношением вида

$$\omega_0 = \varphi(k_0), \quad \omega_0 + \omega = \varphi(|\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}|). \quad (\text{XI.167})$$

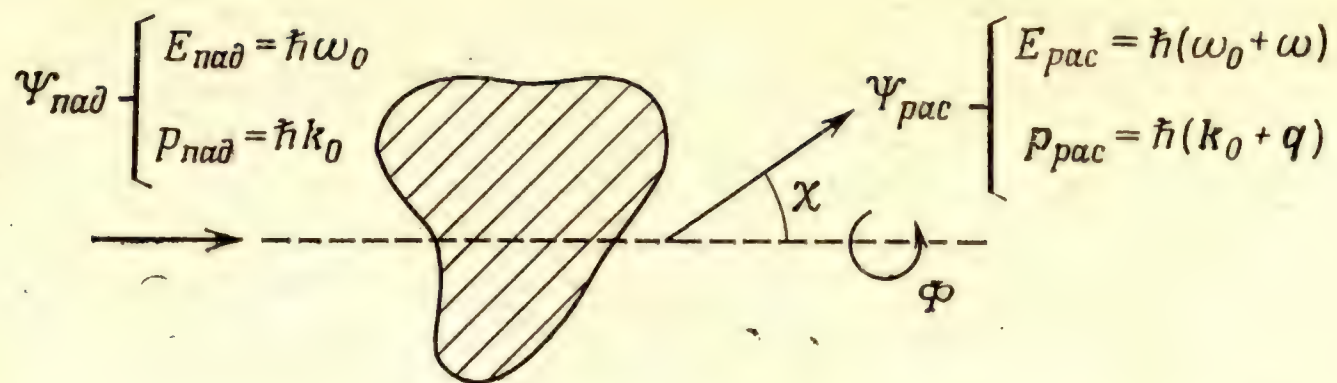
В случае нейтронов

$$\varphi(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N}, \quad (\text{XI.168})$$

где M_N — масса нейтрона, а в случае фотонов

$$\varphi(k) = ck. \quad (\text{XI.169})$$

В эксперименте по неупругому рассеянию измеряются энергия $\hbar \omega$ и импульс $\hbar q$, которыми макроскопическая система обменивается с пробной частицей. Чтобы обсудить возможности применения тех или иных пробных частиц, нужно исследовать диапазон изменения значений q и ω в нашем эксперименте. Верхним



Фиг. XI.2. Рассеяние монохроматической волны на макроскопическом объекте.

пределом являются значения k_0 и ω_0 . [Согласно (XI.167), при $q \gg k_0$ значения ω , получаемые посредством изменения ориентации вектора q , располагаются в чрезвычайно узком диапазоне $\Delta\omega \approx [d\varphi(q)/dq] k_0$ около энергии $\varphi(q)$]. Нижний предел определяется технологическими возможностями, т. е. тем, насколько точно можно задать значения ω_0 и q_0 (монохроматичность пучка) и насколько точно можно определить значения ω и q (разрешающая способность детектора). Во многих случаях эти два предела близки друг к другу, т. е. измеряемые значения q (и ω) близки к k_0 (и ω_0). Тогда измеряемые значения передаваемых энергии и импульса приближенно равны

$$\omega \approx \omega_0, \quad q \approx k_0 \quad (\text{XI.170})$$

и, следовательно, они связаны дисперсионным соотношением $\omega \approx \varphi(q)$.

Анализируя это соотношение, легко понять, почему низкоэнергетические («тепловые») нейтроны с $k_0 \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$ (или $\omega_0 \approx 10^{-2} \text{ эВ}$) пригодны для исследования флуктуаций, которые при обычных температурах ($T \approx 10^2 \text{ К}$ или $k_B T \approx 10^{-2} \text{ эВ}$) характеризуются расстояниями порядка размера атома ($\sim 10^{-8} \text{ см}$). В самом деле, этому масштабу длины соответствуют волновые числа q порядка 10^8 см^{-1} и вследствие (XI.168) и (XI.170) — значения $\hbar\omega \approx 10^{-2} \text{ эВ} \approx k_B T$.

Для фотонов с теми же волновыми числами (т. е. рентгеновского излучения) из (XI.169) получим, что $\hbar\omega_0 \approx 10^3 \text{ эВ} \gg k_B T$; поэтому передаваемая энергия слишком мала и ее трудно детектировать. Тем не менее развитие лазерной техники позволило устранить ограничения, выражаемые соотношениями (XI.170): используя когерентные пучки с высокой степенью монохроматичности и спектроскопические методы с высокой разрешающей способностью, можно измерять значения q и ω , изменяющиеся в диапазоне от значений порядка k_0 и ω_0 , как в падающем пучке ($q \approx k_0 \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\hbar\omega \approx \hbar\omega_0 \approx 10 \text{ эВ}$), до значений $q \approx 10 \text{ см}^{-1}$ и $\hbar\omega \approx 10^{-14} \text{ эВ}$, т. е. в чрезвычайно широком диапазоне.

Теперь установим, как эффективное сечение неупругого рассеяния нейтронов связано с корреляционной функцией плот-

ность — плотность макроскопической мишени. Рассмотрим неупругое эффективное сечение $d^2\sigma/d\Omega d\omega$, характеризующее рассеяние в телесный угол $d\Omega$ (около направления χ, Φ) с энергиями в интервале $[\hbar\omega, \hbar(\omega + d\omega)]$. Это сечение связано с вероятностью W (перехода) того, что при рассеянии нейтрон с начальным импульсом $\mathbf{p}_{\text{пад}}$ переходит в состояние с конечным импульсом $\mathbf{p}_{\text{рас}}$, и дается известной формулой ¹⁾

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = W \frac{p_{\text{пад}}}{p_{\text{рас}}} \frac{M^2 \mathcal{N} \Omega_{\text{пол}}^2}{8\pi^3 \hbar^3}, \quad (\text{XI.171})$$

где $\Omega_{\text{пол}}$ — полный объем в эксперименте по рассеянию ($\Omega_{\text{пол}} \gg \Omega$, где Ω — объем мишени, содержащей N атомов).

Предполагая, что взаимодействие между нейтроном и мишенью слабое, можно ограничиться для W результатом второго порядка теории возмущений, т. е. известным «золотым правилом»

$$W = \sum_f |\langle \mathbf{p}_{\text{пад}}, i \| V \| \mathbf{p}_{\text{рас}}, f \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (\text{XI.172})$$

Чтобы не возникала путаница с обозначениями, использовавшимися в предыдущих разделах, здесь для квантовомеханических состояний используется символ $\| \rangle$; индексы i и f относятся к начальному и конечному состояниям мишени, характеризуемым энергиями E_i и E_f соответственно; кроме того, V — потенциал взаимодействия между нейтроном и мишенью. Равенство (XI.172) относится к случаю, когда начальное состояние системы i задано; по конечным состояниям f производится суммирование, так как в эксперименте они не определяются. Однако если макроскопическая мишень находится в состоянии теплового равновесия, то начальное состояние i не задано полностью и необходимо усреднить (XI.172) по этим состояниям с помощью канонического распределения. Тогда получим ²⁾

$$W = \sum_{i,f} |\langle \mathbf{p}_{\text{пад}}, i \| V \| \mathbf{p}_{\text{рас}}, f \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E - \hbar\omega) \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_N}. \quad (\text{XI.173})$$

В действительности ситуация оказывается еще более сложной, так как нейтрон обладает ядерным спином, который не учитывался в соотношении (XI.173)³⁾. Чтобы упростить изложение, исключим

¹⁾ См., например, [63]; более современное и строгое изложение рассматриваемой проблемы дается в монографии Гольдбергера и Ватсона [36].

²⁾ Здесь используется квантовомеханическое обобщение соотношения (VII.42): вероятность нахождения равновесной системы в состоянии с энергией E_i равна $\exp(-\beta E_i)/Z_N$, где $Z_N = \sum_i \exp(-\beta E_i)$; этот результат можно найти, например, у Ландау и Лифшица [54].

³⁾ Частицы мишени также обладают спиновыми степенями свободы (как электронными, так и ядерными), однако формально можно считать, что они включены в индексы i и f .

из рассмотрения все спиновые переменные, а затем укажем, как можно учесть их влияние в конечном результате.

Можно показать, что доминирующим эффектом при взаимодействии нейтрона с атомом является взаимодействие с ядром атома; так как длина волны теплового нейтрона значительно превышает радиус действия ядерных сил, рассеяние на атомном ядре будет s -рассеянием и его можно рассматривать в борновском приближении с помощью локального псевдопотенциала Ферми, который обычно записывается в виде

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{M_{\mathcal{N}}} \sum_{a=1}^N b_a \delta(\mathbf{r}_{\mathcal{N}} - \mathbf{r}_a), \quad (\text{XI.174})$$

где b_a — длина рассеяния для атома a .

Нормированная волновая функция для нейтрона с импульсом $\mathbf{p}$, соответствующая плоской волне, есть $(\Omega_{\text{полн}})^{-1/2} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$; следовательно,

$$\langle \mathbf{p}_{\text{пад}}, i \| V \| \mathbf{p}_{\text{рас}}, f \rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{полн}}} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'_{\mathcal{N}}} \left\langle i \left\| \sum_{a=1}^N b_a \delta(\mathbf{r}'_{\mathcal{N}} - \mathbf{r}_a) \right\| f \right\rangle d\mathbf{r}'_{\mathcal{N}}, \quad (\text{XI.175})$$

где использовались обозначения (XI.166). Воспользуемся также интегральным представлением δ -функции Дирака

$$\begin{aligned} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) &= \frac{1}{\hbar} \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-i\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right)t\right] dt \end{aligned} \quad (\text{XI.176})$$

и тем, что для любого оператора $\hat{A}$

$$e^{iE_f t/\hbar} \langle f \| \hat{A} \| i \rangle e^{-iE_i t/\hbar} = \langle f \| e^{iH_N t/\hbar} \hat{A} e^{-iH_N t/\hbar} \| i \rangle \equiv \langle f \| \hat{A}(t) \| i \rangle, \quad (\text{XI.177})$$

где $\hat{A}(t)$ — гейзенберговское представление оператора $\hat{A}$, т. е. квантовый аналог оператора $\exp(iL_N t) \hat{A}$. С помощью этих результатов эффективное сечение рассеяния можно записать в виде

$$\frac{d^2\rho}{d\Omega d\omega} = \frac{p_{\text{пад}}}{p_{\text{рас}}} \frac{N}{2\pi} \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \mathcal{T}(\mathbf{r}; t) dt, \quad (\text{XI.178})$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\mathbf{r}; t) &= \frac{1}{N} \int \left[\frac{1}{Z_N} \sum_{i, f} e^{-\beta E_i} \left\langle i \left\| \sum_{a'=1}^N b_{a'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{a'}(0)) \right\| f \right\rangle \times \right. \\ &\quad \times \left. \left\langle f \left\| \sum_{a=1}^N b_a \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_a(t)) \right\| i \right\rangle \right] d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{a, a'=1}^N b_a b_{a'} \int \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{a'}(0)) \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)) \rangle_{\text{равн}} d\mathbf{r}'. \quad (\text{XI.179}) \end{aligned}$$

При выводе (XI.179) использовалось условие полноты $\sum_f \|f\rangle \langle f| = 1$, а также определение квантовомеханического равновесного среднего, которое записывается по аналогии с (VII.42) и (VII.44) в виде

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{равн}} = \frac{\text{Tr} \hat{A} e^{-\beta H_N}}{Z_N} = \frac{\sum_i \langle i | \hat{A} | i \rangle e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \quad (\text{XI.180})$$

Какие изменения нужно внести в эти результаты, чтобы учесть влияние спиновых переменных? Оно проявляется лишь в том, что длина рассеяния зависит от спина нейтрона σ_N и от ядерного спина σ_a атома a :

$$b_a = b^{(1)} + b^{(2)} \sigma_a \cdot \sigma_N. \quad (\text{XI.181})$$

Следовательно, в определение W (XI.175) нужно включить усреднение по спиновым переменным (такое среднее обозначается двойной чертой сверху); при усреднении как по σ_N , так и по σ_a не нужно вводить веса спиновых состояний по следующим причинам:

- 1) мы ограничиваемся простым случаем, когда пучок падающих нейтронов неполяризован, а возможная поляризация рассеянного пучка не измеряется;
- 2) спиновые переменные ядра не учитываются в гамильтониане H_N мишени (их влияние пренебрежимо мало).

Тогда модификация результатов (XI.178) и (XI.179) заключается в простой замене

$$b_a b_{a'} \Rightarrow \overline{\overline{b_a b_{a'}}}. \quad (\text{XI.182})$$

Используя (XI.181), получим

$$\overline{\overline{b_a b_{a'}}} = b^{(1)2} + b^{(1)} b^{(2)} \overline{(\sigma_N \cdot \sigma_a + \sigma_N \cdot \sigma_{a'})} + b^{(2)2} \overline{(\sigma_N \cdot \sigma_a) (\sigma_N \cdot \sigma_{a'})}. \quad (\text{XI.183})$$

Так как ядерный спин атомов (подобно спину нейтронов) не имеет предпочтительной ориентации, второй член в этой формуле

равен нулю. По этой же причине третий член можно записать в виде

$$\overline{(\sigma_{\mathcal{N}} \cdot \sigma_a)(\sigma_{\mathcal{N}} \cdot \sigma_{a'})} = \overline{(\sigma_{\mathcal{N}} \cdot \sigma_a)^2} \delta_{aa'}. \quad (\text{XI.184})$$

Кроме того, используя (XI.181), легко показать, что средние

$$\begin{aligned} \overline{b_a} &= b^{(1)} \equiv \overline{b}, \\ \overline{b_a^2} &= b^{(1)2} + b^{(2)2} \overline{(\sigma_{\mathcal{N}} \cdot \sigma_a)^2} \equiv \overline{b^2} \end{aligned} \quad (\text{XI.185})$$

не зависят от индекса a . Следовательно,

$$\overline{b_a b_{a'}} = \overline{b^2} + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \delta_{aa'}. \quad (\text{XI.186})$$

Вводя дополнительное усреднение по спиновым переменным, соотношение (XI.179) можно записать в виде

$$\overline{\mathcal{T}}(\mathbf{r}; t) = \overline{b^2} \mathcal{G}(\mathbf{r}; t) + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \mathcal{G}_s(\mathbf{r}; t), \quad (\text{XI.187})$$

где $\mathcal{G}$ и $\mathcal{G}_s$ — корреляционные функции Ван Хова. Они определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{r}; t) &= \frac{1}{N} \int \sum_{a, b=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_a(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_b(0)) \rangle_{\text{равн}} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{N} \int \langle \hat{n}(\mathbf{r} + \mathbf{r}'; t) \hat{n}(\mathbf{r}'; 0) \rangle_{\text{равн}} d\mathbf{r}' = \frac{1}{n} \langle \hat{n}(\mathbf{r}; t) \hat{n}(0; 0) \rangle_{\text{равн}}, \end{aligned} \quad (\text{XI.188})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_s(\mathbf{r}; t) &= \frac{1}{N} \int \sum_{a=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_a(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_a(0)) \rangle_{\text{равн}} d\mathbf{r}' = \\ &= \int \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_1(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1(0)) \rangle_{\text{равн}} d\mathbf{r}' = \\ &= \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t)) \delta(\mathbf{r}_1(0)) \rangle_{\text{равн}}. \end{aligned} \quad (\text{XI.189})$$

При выводе второго и третьего равенств в (XI.188) использовались определение плотности числа частиц (VII.113) и свойства трансляционной инвариантности среды; в (XI.189) учитывались тождественность всех частиц и те же свойства трансляционной инвариантности.

По аналогии с (XI.187) эффективное сечение в (XI.178) можно также записать в виде суммы

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \Big|_{\text{ког}} + \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \Big|_{\text{неког}}, \quad (\text{XI.190})$$

где когерентное эффективное сечение

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \Big|_{\text{ког}} = \frac{\rho_{\text{пад}}}{\rho_{\text{рас}}} \frac{N}{2\pi} \overline{b^2} \mathcal{P}(q; \omega) \quad (\text{XI.191})$$

связано с двойным преобразованием Фурье полной функции Ван Хова $\mathcal{P}$:

$$\mathcal{P}(q; \omega) = \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \mathcal{G}(\mathbf{r}; t) dt, \quad (\text{XI.192})$$

и некогерентное эффективное сечение

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{неког}} = \frac{\rho_{\text{пад}}}{\rho_{\text{рас}}} \frac{N}{2\pi} (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \mathcal{P}_s(q; \omega). \quad (\text{XI.193})$$

Здесь

$$\mathcal{P}_s(q; \omega) = \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \mathcal{G}_s(\mathbf{r}; t) dt. \quad (\text{XI.194})$$

Термины «когерентное» и «некогерентное» сечения указывают соответственно на то, что первое эффективное сечение характеризует интерференцию волн, рассеянных различными атомами мишени, а второе является суммой отдельных вкладов, соответствующих индивидуальным частицам.

Сложной экспериментальной проблемой является отделение когерентных вкладов от некогерентных: при единичном измерении определяется лишь сумма (XI.190). Достаточно отметить, что величины $\bar{b}^2$ и $\bar{b}^2$ различным образом зависят от изотопического числа атомов, и, следовательно, изменяя изотопический состав вещества мишени, можно (по крайней мере в принципе) получить по отдельности информацию о функциях $\mathcal{P}$ и $\mathcal{P}_s$ ¹⁾.

Отметим также, что при больших временах

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}; t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \frac{1}{n} \langle \hat{n}(\mathbf{r}; t) \rangle_{\text{равн}} \langle \hat{n}(0, 0) \rangle_{\text{равн}} = n \quad (\text{XI.195})$$

и что это постоянное слагаемое в функции Ван Хова приводит к появлению сингулярности в эффективном сечении:

$$\mathcal{P}(q; \omega) = (2\pi)^4 n \delta(\omega) \delta(q) + \text{регулярные члены по } q \text{ и } \omega. \quad (\text{XI.196})$$

Однако появление этой сингулярности не вызывает трудностей, так как рассеянные частицы с $q = \omega = 0$ перемешиваются с нерассеянным пучком.

Несмотря на то что рассеяние нейтрона является квантовым процессом, поведение среды будет в общем случае классическим и в данной книге рассматриваются только такие проблемы. Поэтому средние значения, входящие в определения (XI.188) и (XI.189) функций $\mathcal{G}(\mathbf{r}; t)$ и $\mathcal{G}_s(\mathbf{r}; t)$, имеют тот же смысл, что и для других корреляционных функций, введенных в предыдущих разделах.

¹⁾ См., например, [25] и [18].

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

5.1. Корреляционные функции и другие пробные частицы

Из результатов разд. 4 следует, что на связь между эффективными сечениями неупругого рассеяния нейтронов и корреляционными функциями атомов мишени не оказывают влияния специфические свойства нейтрона. Основным содержанием теории является золотое правило (XI.172), которое можно применить к описанию воздействия *любых* пробных частиц¹⁾ на макроскопическую систему при условии, что взаимодействие между ними оказывается достаточно слабым. Это взаимодействие определяется как внутренними, так и поступательными степенями свободы. В случае рассеяния нейтронов внутренняя переменная (т. е. ядерный спин) и координаты атома могут считаться независимыми; поэтому эффективное сечение определялось только корреляционной функцией плотности числа частиц. Однако в общем случае это упрощение не имеет места и приходится исследовать корреляционные функции, зависящие от внутренних степеней свободы: эти вопросы нельзя рассмотреть с помощью модели простых сред, в которой по определению внутренними степенями свободы пренебрегают²⁾.

Вследствие этого ограничения единственным методом, представляющим для нас интерес и отличающимся от рассеяния нейтронов, является *рассеяние света Релея — Бриллюэна*, при котором свет рассеивается на флуктуациях плотности среды³⁾. Этот процесс можно понять с позиций классической физики, если учесть, что в пределе больших длин волн рассеяние электромагнитных волн обусловлено флуктуациями диэлектрической постоянной $\epsilon_d(\mathbf{r}; t)$; потенциал этого взаимодействия можно представить в виде

$$V(\mathbf{r}; t) \sim [\epsilon_d(\mathbf{r}; t) - \epsilon_d], \quad (\text{XI.197})$$

¹⁾ В этом случае состояния нейтрона в импульсном представлении $\|p_{\text{пад}}\rangle$ и $\|p_{\text{рас}}\rangle$, входящие в формулу (XI.172), нужно заменить на собственные состояния рассматриваемой пробной частицы.

²⁾ Даже такие среды, как разреженные газы, не всегда являются «простыми»: определяющими являются условия эксперимента. Например, спектры комбинационного рассеяния были предсказаны и наблюдались в эксперименте как следствие индуцированной столкновениями поляризуемости атомов, зависящей от времени [60]. Аналогично этому, эксперименты по ядерному магнитному резонансу позволяют измерить коэффициенты диффузии (см., например, [81]).

³⁾ Мы исключаем из рассмотрения мессбауэровское резонансное рассеяние, которое до настоящего времени не использовалось, так как оно пригодно для изучения явлений с низкими частотами $\omega \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ и в то же время с большими волновыми числами $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ [32].

где ε_d — равновесное значение диэлектрической постоянной. Предполагая, что флуктуации температуры малы $[(\partial\varepsilon_d/\partial T)_n \approx \approx 0]$, можно записать

$$\varepsilon_d(\mathbf{r}; t) - \varepsilon_d \approx \left(\frac{\partial\varepsilon_d}{\partial n} \right)_T (\hat{n}(\mathbf{r}; t) - n). \quad (\text{XI.198})$$

Используя микроскопическое определение плотности (VII.113), для потенциала взаимодействия излучения с веществом получим формулу

$$V(\mathbf{r}; t) \sim \left(\frac{\partial\varepsilon_d}{\partial n} \right)_T \sum_{a=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)), \quad (\text{XI.199})$$

аналогичную выражению (XI.174) для нейтронов. Следовательно, по аналогии с (XI.191) соответствующее эффективное сечение можно выразить через преобразование Фурье полной функции Ван Хова:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \Big|_{\text{Релея — Бриллюэна}} = \frac{Nb_L^2}{2\pi} \mathcal{P}(q; \omega). \quad (\text{XI.200})$$

Чтобы определить множитель b_L , нужно выполнить явные вычисления, в результате которых получается ¹⁾:

$$b_L = \left(\frac{\omega_0}{c} \right)^2 \frac{\sin \gamma_p}{4\pi} \left(\frac{\partial\varepsilon_d}{\partial n} \right)_T, \quad (\text{XI.201})$$

где γ_p — угол между направлением рассеянной волны (т. е. вектором $\mathbf{k}_{\text{рас}}$) и вектором поляризации падающей волны. Этот результат принадлежит Эйнштейну.

5.2. Корреляционные функции и термодинамический предел

До сих пор мы не затрагивали проблем, связанных с переходом к термодинамическому пределу, а придерживались эвристического подхода, пренебрегающего математической строгостью. Однако этот предельный переход должен играть важную роль, во многом аналогичную его роли в теории кинетических уравнений: в линейной области корреляционные функции характеризуют необратимое поведение системы, а необратимость связана главным образом с тем, что система содержит очень большое число частиц.

Рассмотрим снова проблему самодиффузии броуновской частицы; мы исходили из выражения

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle}{t}. \quad (\text{XI.202})$$

Если система конечна (с объемом Ω), то $\Delta x_{1,t}^2 \leq \Omega^{2/3}$ при всех временах; следовательно, предел (XI.202) равен нулю! Следует

¹⁾ Особенно простой вывод соотношения (XI.201) дается в работе Ван Кампена [83].

Основные корреляционные функции для простых газов и жидкостей

Физическая величина	Выражение через корреляционную функцию	Фазовая функция
Коэффициенты переноса Коэффициент самодиффузии¹⁾	$D = \int_0^\infty R_{v_{1,x}v_{1,x}}(\tau) d\tau$	$V \bar{N} v_{1,x}$
Коэффициент сдвиговой вязкости	$\eta = n\beta \int_0^\infty R_{J_{xy}J_{xy}}(\tau) d\tau$	$\hat{J}_{ij} = \sum_{a=1}^N \left(m v_{a,i} v_{a,j} - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} r_{ab,i} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial r_{ab,j}} \right)$
Коэффициент объемной вязкости	$4\eta/3 + \zeta = n\beta \int_0^\infty R_{J'_{xx}J'_{xx}}(\tau) d\tau$	$\hat{J}'_{xx} = \hat{J}_{xx} - p\Omega + (H_N - \langle H_N \rangle_{\text{равн}}) \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{\epsilon}} \right)_n$
Коэффициент теплопроводности	$\kappa = \frac{n\beta}{T} \int_0^\infty R_{J_{Q,x}J_{Q,x}}(\tau) d\tau$	$\hat{J}_{Q,x} = \sum_{a=1}^N \left[v_{a,x} \left(\frac{mv_a^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} V(r_{ab}) - h \right) - \right. \\ \left. - v_a \cdot \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial V(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_{ab}} r_{ab,x} \right]$

Физическая величина	Выражение через корреляционную функцию	Фазовая функция
Коэффициент электропроводности (при нулевом волновом числе)	$\sigma_e(\omega) = n\beta \int_0^\infty e^{i\omega\tau} R_{J_{e,x} J_{e,x}}(\tau) d\tau$	$J_{e,x} = \sum_{a=1}^N Z_a e v_{a,x}$
Рассеяние нейтронов некогерентное ¹⁾ когерентное	$\mathcal{P}_s(q; \omega) = \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega\tau)} R_{n_s n_s}(\tau) d\tau$	$\hat{n}_s = V \bar{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$
Рассеяние света (Релея—Бриллюэна)	$\mathcal{P}(q; \omega) = \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega\tau)} R_{n,n}(\tau) d\tau$	$\hat{n} = \sum_{a=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$
Численное моделирование	$R_{AA}(\tau)$	Произвольная $\hat{A}$

¹⁾ Чтобы компенсировать множитель N^{-1} , входящий в определение (XI.206), в определения корреляционной функции скоростей $R_{v_1, x v_1, x}(\tau)$ [обозначаемой также через $R(\tau)$] и корреляционной функции Ван Хова $R_{n_s n_s}(\tau)$ [обозначаемой также через $\mathcal{G}_s(\mathbf{r}; t)$] вводится множитель $V \bar{N}$.

полагать, конечно, что в случае достаточно большой системы отношение $\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle / t$ будет стремиться к постоянному значению, определяющему коэффициент диффузии, на временном масштабе T_1 , таком, что $\tau_{\text{рел}} \ll T_1 \ll \Omega^{1/3} / \langle v \rangle$, и лишь при $T_1 \gg \Omega^{1/3} / \langle v \rangle$ это отношение будет стремиться к нулю. Однако нам неизвестно, как можно строго исследовать конечные системы, и, следовательно, переход к термодинамическому пределу оказывается неизбежным. Тогда формулу (XI.202) следует понимать как

$$D = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{T_1} \lim_{\infty} \langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle, \quad (\text{XI.203})$$

где символ $\lim_{\infty}$ означает, как обычно, предел (VII.68). В самом деле, в результате этого предельного перехода время, после которого $\langle \Delta x_{1,t}^2 \rangle$ перестает увеличиваться, становится бесконечным. Точно так же соотношение (XI.5) следует понимать как

$$D = \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \int_0^{T_1} \lim_{\infty} R(t) dt. \quad (\text{XI.204})$$

Мы предполагаем, что эта процедура является корректной в самом общем случае: чтобы описать любую наблюдаемую характеристику, нужно записать преобразование Лапласа соответствующей корреляционной функции $R_{AB}(t)$ в виде

$$\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \int_0^{T_1} e^{i\omega t} \lim_{\infty} R_{AB}(t) dt. \quad (\text{XI.205})$$

К сожалению, строгое обоснование этого правила отсутствует (в общем случае даже не известно, существует ли этот предел). Тем не менее эти замечания следует иметь в виду, и особенно в том случае, когда к анализу корреляционных функций привлекаются кинетические уравнения (гл. XII, разд. 1).

5.3. Сводка результатов

Поведение макроскопической системы, находящейся первоначально в равновесии и слабо взаимодействующей с внешними полями или пучками частиц, можно описать с помощью корреляционных функций

$$R_{AB}(t) = \frac{1}{N} \langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle. \quad (\text{XI.206})$$

В табл. XI.1 перечислены важнейшие из этих функций для случая простых сред и отмечается их связь с экспериментом. В совокупность экспериментов включено численное моделирование систем на ЭВМ; как показано в гл. XII, этот метод позволил существенно расширить наши знания о корреляционных функциях.

XII

Вычисление временных корреляционных функций

1. СВЯЗЬ МЕЖДУ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ

1.1. Введение

В предыдущей главе было показано, как при анализе различных экспериментальных ситуаций появляются временные корреляционные функции, и были установлены некоторые свойства этих функций (гл. II, разд. 2.3). Эти свойства являются слишком общими, чтобы по ним можно было судить о поведении данной физической системы. Для получения более точной информации нужно разработать приближенные методы вычисления корреляционных функций. В данной главе анализируются подобные вычислительные методы. Ясно, что для расчета корреляционных функций можно применять общие методы кинетической теории, изложенные в гл. VIII и X. В данном разделе такой подход описывается на простом примере явления самодиффузии. В теории линейной реакции рассматривается не наиболее общая ситуация, а лишь малые отклонения от равновесия. Поэтому для данного случая были разработаны специальные методы и их обзор приводится в настоящей главе.

1.2. Корреляционные функции и обобщенные кинетические уравнения

Ограничимся сначала вычислением нормированной корреляционной функции скоростей

$$\Gamma(t) = \frac{\langle v_{1,x}(0) v_{1,x}(t) \rangle_{\text{равн}}}{\langle v_{1,x}(0)^2 \rangle_{\text{равн}}}, \quad (\text{XII.1})$$

зная которую, можно вычислить коэффициент самодиффузии с помощью интегрирования в формуле (XI.5)

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} \Gamma(\tau) d\tau. \quad (\text{XII.2})$$

Чтобы установить связь с общей теорией, изложенной в гл. VIII, воспользуемся тождеством (XI.64) и перепишем (XII.1) в виде

$$\Gamma(t) = \int v_{1,x} e^{-iL_N t} \frac{m v_{1,x}}{k_B T} \rho_N^{\text{равн}} d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{XII.3})$$

или

$$\Gamma(t) = \int v_{1,x} \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) d\mathbf{v}_1, \quad (\text{XII.4})$$

где введены следующие определения:

$$\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = \int \delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (\text{XII.5})$$

$$\delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = e^{-iL_N t} \delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0), \quad (\text{XII.6})$$

$$\delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; 0) = \frac{m v_{1,x}}{k_B T} \rho_N^{\text{равн}}. \quad (\text{XII.7})$$

Из этих формул следует, что функция $\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t)$ связана с $\delta\rho_N$ так же, как распределение собственных скоростей $\varphi_{s,1}$ выражается через N -частичную функцию распределения $\rho_N^{(1)}$. Кроме того, из (XII.6) следует, что $\delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (VIII.3). Однако $\delta\rho_N$ не является распределением вероятностей в фазовом пространстве: она имеет другую размерность, не обладает свойством положительной определенности и ее интеграл по $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ равен нулю.

Эти различия несущественны в формальной теории, и вывод кинетического уравнения для $\delta\varphi_{s,1}$ из уравнения Лиувилля для $\delta\rho_N$ не отличается от перехода от ρ_N к φ_1 . Следовательно, можно воспользоваться результатами гл. VIII и в соответствии с (VIII.38) записать уравнение

$$\partial_t \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = - \int_0^t \mathbb{B}(\mathbf{v}_1; t, \tau) d\tau + \mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t). \quad (\text{XII.8})$$

Результаты для данного случая отличаются от результатов гл. VIII лишь тем, что в определение (VIII.39) величины $\mathbb{B}$ нужно ввести следующее изменение:

$$\varphi_N \Rightarrow \delta\varphi_N = \int \delta\rho_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) d\mathbf{r}, \quad (\text{XII.9})$$

тогда как в определении (VIII.40) величины $\mathcal{D}$ нужно заменить $\rho_N(0)$ на $\delta\rho_N(0)$:

$$\rho_N(0) \Rightarrow \delta\rho_N(0) = \frac{m v_{1,x}}{k_B T} \rho_N^{\text{равн}}. \quad (\text{XII.10})$$

¹⁾ Распределение собственных скоростей $\varphi_{s,1}$ выражается через ρ_N точно так же, как и обычная функция распределения по скоростям (VII.74). Единственное различие заключается в том, что φ_1 вводится с помощью функции ρ_N , которая симметрична по аргументам всех частиц, в то время как в проблеме самодиффузии частица 1 является выделенной (см. также гл. V, разд. 5.1).

Чтобы получить из (XII.8) замкнутое уравнение для $\delta\varphi_{s,1}$, следует использовать следующее условие факторизации:

$$\delta\varphi_N(\mathbf{v}; t) = \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a). \quad (\text{XII.11})$$

Мы показали, что соответствующее свойство (VIII.41) для функции φ_N является точным, если *предположить*, что оно выполняется при $t = 0$. Это же утверждение справедливо и в рассматриваемом случае; однако нам нет необходимости делать какие-либо предположения о виде начального условия, которое теперь задано равенством (XII.10). Так как $\varphi_N^{\text{равн}} = \prod_{a=1}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a)$, ясно, что условие (XII.11) выполняется при $t = 0$.

С помощью (XII.9) и (XII.11) уравнение (XII.8) записывается в виде кинетического уравнения

$$\partial_t \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = - \int_0^t G_s(\mathbf{v}_1; \tau) \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t - \tau) d\tau + \mathcal{D}_s(\mathbf{v}_1; t), \quad (\text{XII.12})$$

аналогичного (VIII.42). Здесь *линейный* немарковский оператор столкновений G_s имеет вид

$$G_s(\mathbf{v}_1; \tau) = \lim_{\infty} \int G_N(\mathbf{v}; \tau) \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N, \quad (\text{XII.13})$$

а неоднородный член

$$\mathcal{D}_s(\mathbf{v}_1; t) = \lim_{\infty} \int \mathcal{D}_N(\mathbf{v}; t | Q_N \delta\rho_N(0)) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N, \quad (\text{XII.14})$$

где величины G_N и $\mathcal{D}_N$ определяются соотношениями (VIII.22) и (VIII.23) соответственно.

Линейность оператора столкновений закономерна, так как это свойство было установлено ранее при анализе явления самодиффузии (например, в гл. V, разд. 5.1). Более примечательно то, что линейность не является специфической особенностью явления самодиффузии: она характерна также для других подынтегральных функций Грина — Кубо. Этот факт заслуживает некоторого обсуждения. При значительном отклонении от состояния равновесия обобщенное предположение о молекулярном хаосе записывается в виде соотношения

$$\varphi_N(\mathbf{v}; t) = \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t), \quad (\text{XII.15})$$

которое при более строгом анализе следует понимать в форме, аналогичной представлению (VIII.57). В случае самодиффузии все частицы, за исключением частицы 1, находятся в состоянии равновесия и, следовательно, выполняется соотношение (XII.11). Рассмотрим теперь случай, когда все частицы равноправны; тогда из (XII.15) сразу следует нелинейное обобщенное кинетическое уравнение (VIII.42). Однако в теории линейной реакции рассматривается не произвольная

неравновесная система, а лишь малые отклонения от состояния равновесия. Записывая

$$\varphi_1(\mathbf{v}_a; t) = \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) + \delta\varphi_1(\mathbf{v}_a; t), \quad (\text{XII.16})$$

находим, что в первом приближении по $\delta\varphi_1$ отклонение φ_N от максвелловского распределения имеет вид

$$\delta\varphi_N = \sum_{a=1}^N \delta\varphi_1(\mathbf{v}_a; t) \prod_{b \neq a} \varphi_1^{\text{равн}}(v_b). \quad (\text{XII.17})$$

Очевидно, что это линейное выражение приводит к линейному оператору столкновений, тождественному (XII.13).

Из (XII.2) и (XII.4) следует, что для того чтобы вычислить $\Gamma(t)$ и D нужно решить кинетическое уравнение (XII.12), в которое необходимо подставить явные выражения для G_s и $\mathcal{D}_s$. Ясно, что, за исключением очень специальных случаев, эта проблема не имеет точного решения. Тем не менее имеет смысл продвинуться несколько дальше, оставаясь в рамках формальной теории. По аналогии с (XI.25) введем преобразование Лапласа функции $\delta\varphi_{s,1}$:

$$\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) = \int_0^\infty e^{i\mathfrak{z}t} \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) dt, \quad (\text{XII.18a})$$

$$\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{C}} e^{-i\mathfrak{z}t} \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) d\mathfrak{z}, \quad (\text{XII.18б})$$

где $\mathfrak{C}$ — линия, параллельная действительной оси и проходящая выше всех особых точек подынтегральной функции. Согласно (XII.12) и начальному условию

$$\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t=0) = \frac{m v_{1,x}}{k_B T} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1), \quad (\text{XII.19})$$

получим

$$\delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) = \frac{1}{\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) - i\mathfrak{z}} \left[\frac{m v_{1,x}}{k_B T} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) + \tilde{\mathcal{D}}_s(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) \right], \quad (\text{XII.20})$$

где преобразования Лапласа $\tilde{G}_s$ и $\tilde{\mathcal{D}}_s$ определяются равенствами, аналогичными (XII.18a).

Из (XII.14) получим следующее формальное решение для преобразования нормированной корреляционной функции скоростей:

$$\tilde{\Gamma}(\mathfrak{z}) = \frac{m}{k_B T} \int v_{1,x} \frac{1}{\tilde{G}_s(v_1; \mathfrak{z}) - i\mathfrak{z}} \left[v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) + \frac{k_B T}{m} \tilde{\mathcal{D}}_s(v_1; \mathfrak{z}) \right] d\mathbf{v}_1. \quad (\text{XII.21})$$

Следовательно, выражение (XII.2) для коэффициента самодиффузии можно переписать в виде

$$\begin{aligned} D &= \frac{k_B T}{m} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \bar{\Gamma}(i\varepsilon) = \\ &= - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_{1,x} \frac{1}{C_s - \varepsilon} \left[v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) + \frac{k_B T}{m} \tilde{\mathcal{D}}_s(v_1; i\varepsilon) \right] d\mathbf{v}_1, \end{aligned} \quad (\text{XII.22})$$

где оператор

$$C_s = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; i\varepsilon) = -\int_0^\infty G_s(\mathbf{v}_1; \tau) d\tau \quad (\text{XII.23})$$

в точности совпадает с марковским обобщенным лоренцевым оператором столкновений (X.74) (записанным здесь для случая произвольных сил).

Эти формальные результаты представляют интерес в нескольких отношениях.

1. Они являются формальным обоснованием интуитивного анализа, приведенного в гл. X. Коэффициенты переноса (в данном случае D) записываются в виде (X.79), содержащем обратный оператор марковского предельного обобщенного оператора столкновений. Подчеркнем, что это свойство является *точным* следствием теории, а не результатом наводящих эвристических соображений, аналогичных использовавшимся при обсуждении стремления к равновесию в гл. VIII, разд. 6.
2. Подставляя в (XII.22) (формальные) вириальные разложения

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{n} D^{(1)} + D^{(2)} + \dots, \\ C_s &= n C_s^{(1)} + n^2 C_s^{(2)} + \dots, \\ \tilde{\mathcal{D}}_s &= n \tilde{\mathcal{D}}_s^{(1)} + n^2 \tilde{\mathcal{D}}_s^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{XII.24})$$

найдем, что в низшем порядке по n

$$D^{(1)} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_{1,x} \frac{1}{C_s^{(1)} - \varepsilon} v_{1,x} \Phi_1^{\text{равн}}(v_1) d\mathbf{v}_1. \quad (\text{XII.25})$$

В качестве упражнения читателю предлагается доказать, используя метод гл. IX, разд. 3, что $C_s^{(1)}$ является оператором столкновений Больцмана — Лоренца (V.170). Следовательно, результат (XII.25) тождественен (V.177), т. е. имеется полная эквивалентность между методом корреляционных функций и методом гидродинамических мод.

При рассмотрении более плотных сред нам требуется определить члены $C_s^{(2)}$, $C_s^{(3)}$, ... и члены $\mathcal{D}_s^{(1)}$, $\mathcal{D}_s^{(2)}$, ... Например,

$$\begin{aligned} D^{(2)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_{1,x} \left[\frac{1}{C_s^{(1)} - \varepsilon} C_s^{(2)} \frac{1}{C_s^{(1)} - \varepsilon} v_{1,x} \Phi_1^{\text{равн}}(v_1) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{C_s^{(1)} - \varepsilon} \frac{k_B T}{m} \tilde{\mathcal{D}}_s^{(1)}(\mathbf{v}_1; i\varepsilon) \right] d\mathbf{v}_1. \end{aligned} \quad (\text{XII.26})$$

Первое слагаемое в интеграле имеет вид (X.80), и, подставляя в него вириальные разложения (XII.24), мы найдем, конечно, что $C_s^{(2)}$ является оператором Чо — Уленбека, который в случае

твердых шаров имеет вид (X.75). Второе слагаемое, содержащее $\tilde{\mathcal{D}}_s^{(1)}$, не рассматривается при анализе проблемы расходимости, так как оно остается конечным даже в двумерном случае.

3. Уравнения (XII.21)—(XII.23) показывают, что простота метода корреляционных функций в значительной мере оказывается иллюзорной, так как при переходе к явным вычислениям мы сразу сталкиваемся с той же проблемой, что и в общей кинетической теории: требуется иметь явные выражения для операторов $\tilde{G}_s$ и $\tilde{\mathcal{D}}_s$, которые могут быть получены лишь в самых простых случаях.

1.3. Альтернативная кинетическая теория

Используемый в разд. 1.2 формализм аналогичен общей теории, рассматривавшейся в гл. VIII: единственное отличие состоит в том, что в данном случае начальное условие выражается через равновесное распределение, как в (XII.7). В частности, проекционный оператор P_N , используемый в определениях (VIII.22) и (VIII.23) величин G_N и $\mathcal{D}_N$, не выражается через равновесные средние. Однако при рассмотрении линейной реакции более эффективными являются другие проекционные операторы.

Например, в случае явления самодиффузии часто используется проекционный оператор

$$P'_N \dots = \frac{\rho_N^{\text{равн}}}{\varphi_1^{\text{равн}}(v_1)} \int dv_2 \dots dv_N \int d\mathbf{r} \dots \quad (\text{XII.27})$$

Очевидно, что этот оператор удовлетворяет соотношению $P'_N = P_N'^2$ ¹⁾. Из (XII.5), (XII.7) и этого определения следуют формулы

$$\delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = \frac{\varphi_1^{\text{равн}}(v_1)}{\rho_N^{\text{равн}}} P'_N \delta\rho_N(t), \quad (\text{XII.28})$$

$$Q'_N \delta\rho_N(0) \equiv (1 - P'_N) \delta\rho_N(0) = 0, \quad (\text{XII.29})$$

так что вся «существенная информация» содержится в функции $P'_N \delta\rho_N(t)$, а начальное условие полностью содержится в «существенном пространстве», на которое проецирует оператор P'_N .

Вычисления (VIII.15)—(VIII.20), в результате которых в гл. VIII было получено формальное кинетическое уравнение, можно повторить шаг за шагом, используя новое определение

¹⁾ Кроме того, оператор P'_N является самосопряженным ($P'_N = P_N'^{\dagger}$), если по аналогии с (V.7) скалярное произведение в фазовом пространстве определить в виде $\langle f_N | g_N \rangle = \int (\rho_N^{\text{равн}})^{-1} f_N^*(\mathbf{r}, \mathbf{v}) g_N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$.

проекционного оператора; тогда для функции $\delta\varphi_{s,1}$, определенной в (XII.27), получим альтернативное кинетическое уравнение

$$\partial_t \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) = - \int_0^t G'_s(\mathbf{v}_1; \tau) \delta\varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t - \tau) d\tau \quad (\text{XII.30})$$

с одночастичным немарковским оператором столкновений, который, согласно (XII.13) и (VIII.22), имеет вид

$$G'_s(\mathbf{v}_1; \tau) = \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int d\mathbf{v}_2 \cdots d\mathbf{v}_N \times \\ \times \int [\delta L_N \exp(-iQ'_N L_N \tau) Q'_N L_N] \frac{\rho_N^{\text{равн}}}{\varphi_1^{\text{равн}}(v_1)} d\mathbf{r}. \quad (\text{XII.31})$$

Уравнение (XII.30) существенно отличается от предыдущего результата (XII.12) в двух отношениях.

1. В уравнении (XII.30) нет члена, эквивалентного $\mathcal{D}_s(\mathbf{v}_1; t)$; причину этого можно выяснить, возвращаясь к условию (XII.29). Таким образом, основываясь на конечном результате, мы обнаруживаем главный довод в пользу настоящего подхода.
2. Так как $L_N^0 P'_N \neq 0$, в правой части соотношения (XII.31) для ядра G'_s появляется полный оператор L_N , а не просто δL_N . Кроме того, при таком прямом выводе не используется условие молекулярного хаоса (XII.11).

Чтобы убедиться в эффективности предлагаемого подхода, вычислим еще раз преобразование Лапласа $\tilde{\delta\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta)$; в рассматриваемом случае

$$\tilde{\delta\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta) = \frac{1}{\tilde{G}'_s(\mathbf{v}_1; \delta) - i\delta} \frac{m v_{1,x}}{k_B T} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1), \quad (\text{XII.32})$$

откуда следует, что

$$\tilde{\Gamma}(\delta) = \frac{m}{k_B T} \int v_{1,x} \frac{1}{\tilde{G}'_s(\mathbf{v}_1; \delta) - i\delta} v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d\mathbf{v}_1 \quad (\text{XII.33})$$

и

$$D = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int v_{1,x} \frac{1}{C'_s - \varepsilon} v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d\mathbf{v}_1, \quad (\text{XII.34})$$

где

$$C'_s = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \tilde{G}'_s(\mathbf{v}_1; i\varepsilon) = - \int_0^\infty G'_s(\mathbf{v}_1; \tau) d\tau. \quad (\text{XII.35})$$

Эlegantный вывод этих формул свидетельствует о преимуществах данного подхода: сравнивая с (XII.25), мы находим, что коэффициент самодиффузии при любой плотности имеет ту же формальную структуру, что и в случае разреженного газа. Замечая, что

как выражения (XII.33), (XII.34), так и выражения (XII.21), (XII.22) являются точными, мы приходим к выводу, что они эквивалентны! Следует отметить, что такое упрощение было достигнуто за счет введения проекционного оператора P'_N , который содержит равновесное распределение $\rho_N^{\text{равн}}$ и, следовательно, является более сложной конструкцией, чем P_N .

Выбор одного из этих методов является делом вкуса. Этот выбор определяется также типом вводимых аппроксимаций. Например, приведем схематический вывод приближенных результатов, которые следуют из данной кинетической теории в случае твердых шаров. В гл. X, разд. 2.3, было показано, что потенциал взаимодействия твердых шаров может рассматриваться как непрерывный, если заменить оператор δL_N сингулярным псевдолиувиллевским оператором $\delta \bar{L}_N$ (X.39). При этом кинетическое уравнение (XII.30) изменяется лишь в том отношении, что, согласно (X.41), в ядре $G'_s(\mathbf{v}_1; \tau)$ появляется дополнительный импульсный член

$$G'_s(\mathbf{v}_1; \tau) = \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \int [i\delta(\tau) \delta \bar{L}_N + \delta \bar{L}_N \exp(-iQ'_N \bar{L}_N \tau) Q'_N \bar{L}_N] \frac{\rho_N^{\text{равн}}}{\varphi_1^{\text{равн}}(v_1)} d\mathbf{r}. \quad (\text{XII.36})$$

Предположим теперь, что ядро $G'_s(\mathbf{v}_1; \tau)$ достаточно точно аппроксимируется при всех временах τ с помощью его значения при малых временах, которое определяется импульсным членом [пропорциональным $\delta(\tau)$]. Тогда

$$G'_s(\mathbf{v}_1; \tau) \approx \delta(\tau) \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \times \\ \times \int i\delta \bar{L}_N \frac{\rho_N^{\text{равн}}}{\varphi_1^{\text{равн}}(v_1)} d\mathbf{r} \equiv G_s^E(\mathbf{v}_1; \tau). \quad (\text{XII.37})$$

Примечательно то, что (XII.37) эквивалентно приближению Энскога, рассмотренному в гл. VI. В самом деле, используя определения (X.34) и (X.39), легко показать, что

$$G_s^E(\mathbf{v}_1; \tau) = -\delta(\tau) C_s^E, \quad (\text{XII.38})$$

где оператор Энскога C_s^E определяется формулой (VI.76). Этот результат разъясняет сущность эмпирического рецепта Энскога: так как при $t = 0$ аппроксимация (XII.38) становится точной, мы видим, что по крайней мере для состояний, близких к равновесному, теория Энскога соответствует аппроксимации точного кинетического уравнения (XII.30) уравнением, справедливым при малых временах.

Наконец, сходство формул (XII.33) и (XII.34) позволяет нам аппроксимировать временную зависимость $\Gamma(t)$, используя результаты теории Энскога. С помощью (XII.38) получим

$$\tilde{\Gamma}^E(\beta) = -\frac{m}{k_B T} \int v_{1,x} \frac{1}{C_s^E + i\beta} v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d\mathbf{v}_1, \\ \frac{D^E}{k_B T/m} = -\frac{m}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int v_{1,x} \frac{1}{C_s^E - \varepsilon} v_{1,x} \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) d\mathbf{v}_1 \quad (\text{XII.39})$$

(индексом E в левой части обозначаются величины, соответствующие приближению Энскога). Используя результат (VI.77) из гл. VI, в первом приближении метода разложений по полиномам Сонина получаем

$$\frac{D_{(1)}^E}{k_B T/m} = \frac{3\tau_{\text{рел}}^E}{2}, \quad (\text{XII.40})$$

где

$$\tau_{\text{рел}}^E = \left[4 V \pi a^2 n Y^E(n) \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (\text{XII.41})$$

— время релаксации для модели Энскога. Вследствие аналогии между D^E и $\tilde{\Gamma}^E$ имеем

$$\tilde{\Gamma}_{(1)}^E(\beta) = \frac{1}{\frac{2}{3\tau_E} - i\beta}, \quad (\text{XII.42})$$

и с помощью обратного преобразования

$$\tilde{\Gamma}_{(1)}^E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} e^{-i\beta t} \frac{1}{\frac{2}{3\tau_E} - i\beta} d\beta \quad (\text{XII.43})$$

получим приближенную формулу

$$\Gamma^E(t) \approx \Gamma_{(1)}^E(t) = \exp\left(\frac{-2t}{3\tau_{\text{рел}}^E}\right). \quad (\text{XII.44})$$

Этот результат подтверждается более точными вычислениями в разд. 3.

2. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ СКОРОСТЕЙ ДЛЯ ПЛОТНЫХ СРЕД

Рассматриваемый в разд. 1 формальный метод нельзя применить к плотным средам; в этом случае используются существенно более простые, в основном феноменологические, методы. Наиболее простым предположением о поведении корреляционной функции скоростей частицы в плотной среде является экспоненциальная релаксация

$$\Gamma(t) = e^{-\nu_{\text{рел}} t}, \quad (\text{XII.45})$$

где $\nu_{\text{рел}}$ — некоторое время релаксации. Эта релаксация описывается марковским уравнением

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = -\nu_{\text{рел}} \Gamma(t). \quad (\text{XII.46})$$

Например, уравнения (XII.45) и (XII.46) будут справедливы для броуновской частицы, если в соответствии с (III.125) положить $\nu_{\text{рел}} = \zeta_B/M$; однако в теории броуновского движения предполагается, что в масштабе молекулярного времени эволюции для окружающей среды эволюция броуновской частицы будет

происходить очень медленно; это предположение определенно не выполняется в случае самодиффузии, когда частица 1 тождественна всем остальным частицам. Согласно общим качественным рассуждениям, приведенным в гл. VIII, разд. 2, в этом случае марковское уравнение (XII.46) нужно заменить немарковским уравнением

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = - \int_0^t \nu(\tau) \Gamma(t - \tau) d\tau, \quad (\text{XII.47})$$

где $\nu(\tau)$ — некоторая функция памяти. Вводя преобразования Лапласа $\tilde{\Gamma}(\zeta)$ и $\tilde{\nu}(\zeta)$, получаем

$$\tilde{\Gamma}(\zeta) = \frac{1}{\tilde{\nu}(\zeta) - i\zeta}. \quad (\text{XII.48})$$

Уравнения (XII.46) и (XII.47) были получены на основе физических соображений, однако теперь можно забыть о способе их «вывода» и рассматривать эти уравнения как соотношения, *определяющие* функцию памяти $\nu(t)$ [или $\tilde{\nu}(\zeta)$]. Так как в предельном случае броуновского движения функция $\tilde{\nu}(\zeta)$ принимает постоянное значение ζ_B/M , по-видимому, и в более общем случае она будет довольно простой функцией переменной ζ . Поэтому можно попытаться ввести какое-либо простое (правдоподобное) феноменологическое предположение об аналитическом виде функции

$$\tilde{\nu}(\zeta) \approx \tilde{\nu}_{\text{фен}}(\zeta | \alpha_1, \alpha_2, \dots), \quad (\text{XII.49})$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ — подгоночные параметры. Если вид функции $\tilde{\nu}_{\text{фен}}$ задан, то эти параметры можно определить, используя некоторые точные свойства функции $\tilde{\Gamma}(\zeta)$. Имеется два типа таких свойств.

2.1. Правила сумм для моментов (при малых временах)

Из свойства вещественности и четности функции $\Gamma(t) = \Gamma(t)^* = \Gamma(-t)$ следует, что ее преобразование Фурье

$$\Gamma_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \Gamma(t) dt \quad (\text{XII.50})$$

является вещественной и четной функцией переменной ω :

$$\Gamma_\omega = 2\text{Re} \tilde{\Gamma}(\omega) = \Gamma_{-\omega}. \quad (\text{XII.51})$$

Четные моменты функции Γ_ω [нечетные моменты равны нулю вследствие (XII.51)] определяются соотношением

$$\langle \omega^{2n} \rangle_\Gamma = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} \Gamma_\omega d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_\omega d\omega} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{2n} \operatorname{Re} \tilde{\Gamma}(\omega) d\omega. \quad (\text{XII.52})$$

Здесь использовался тот факт, что

$$\Gamma(0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_\omega d\omega = 1.$$

Эти моменты можно в принципе вычислить при любой заданной функции $\tilde{v}(\beta)$ с помощью (XII.48). Основываясь на элементарных свойствах преобразований Фурье (т. е. на соответствии $d/dt \rightleftharpoons -i\omega$), моменты можно записать также в виде

$$\langle \omega^{2n} \rangle_\Gamma = \left(-\frac{d^2}{dt^2} \right)^n \Gamma(t) |_{t=0}. \quad (\text{XII.53})$$

Следовательно, они определяются поведением системы при малых временах. Однако, как показано ниже, при достаточно малых n эти временные производные выражаются через сравнительно простые равновесные средние. Например, второй момент равен следующему интегралу, содержащему равновесную парную корреляционную функцию $g_2^{\text{равн}}(r)$:

$$\langle \omega^2 \rangle_\Gamma = \frac{4\pi n}{3m} \int_0^{\infty} r^2 g_2^{\text{равн}}(r) \left[\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \right] dr. \quad (\text{XII.54})$$

С помощью таких соотношений подгоночные параметры $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, вводимые предположением (XII.49), можно выразить через равновесные характеристики системы.

Для доказательства (XII.54) будем исходить из (XII.53): используя (XI.72), получаем

$$\langle \omega^2 \rangle_\Gamma = - \left. \frac{d^2 \Gamma(t)}{dt^2} \right|_{t=0} = - \frac{m}{k_B T} \langle \ddot{v}_{1,x}(0) v_{1,x}(0) \rangle^{\text{равн}} = \frac{m}{k_B T} \langle \dot{v}_{1,x}(0)^2 \rangle^{\text{равн}}, \quad (\text{XII.55})$$

или, согласно второму закону Ньютона,

$$\langle \omega^2 \rangle_\Gamma = \frac{1}{mk_B T} \left\langle \left(\sum_{a=2}^N \frac{\partial V(r_{1a})}{\partial r_{1a,x}} \right)^2 \right\rangle^{\text{равн}}. \quad (\text{XII.56})$$

Теперь воспользуемся определением равновесного среднего и изотропностью среды, записывая

$$\langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} = \frac{1}{3mk_B T} \int \sum_{a=2}^N \frac{\partial V(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_{1a}} \cdot \sum_{b=2}^N \frac{\partial V(r_{1b})}{\partial \mathbf{r}_{1b}} \frac{e^{-\beta H_N}}{Z'_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (\text{XII.57})$$

а затем преобразуем полученное выражение следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} &= \frac{-1}{3m} \int \sum_{a=2}^N \frac{\partial V(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_{1a}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{e^{-\beta H_N}}{Z'_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{3m} \int \sum_{a=2}^N \frac{\partial^2 V(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_{1a} \cdot \partial \mathbf{r}_{1a}} \frac{e^{-\beta H_N}}{Z'_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{XII.58})$$

Используя определение равновесной парной корреляционной функции соотношениями (VII.75) и (VII.77) и переходя к полярным координатам, получаем равенство (XII.54). Аналогичные преобразования приводят к выражению

$$\langle \omega^4 \rangle_{\Gamma} = \frac{1}{3m^2} \left\langle \sum_{a, b=2}^N \frac{\partial^2 V(r_{1a})}{\partial \mathbf{r}_1 \partial \mathbf{r}_1} : \frac{\partial^2 V(r_{1b})}{\partial \mathbf{r}_1 \partial \mathbf{r}_1} (1 + \delta_{ab}) \right\rangle^{\text{равн}}, \quad (\text{XII.59})$$

в котором появляется трехчастичная корреляционная функция $n_3^{\text{равн}}$.

2.2. Правила сумм при нулевой частоте

Из равенства (XII.2) имеем

$$D = \frac{k_B T}{m} \tilde{\Gamma}(0) = \frac{k_B T}{m \tilde{\nu}(0)}. \quad (\text{XII.60})$$

Если все параметры функции $\tilde{\nu}_{\text{фен}}(\delta | \alpha_1, \alpha_2, \dots)$ уже определены с помощью правил сумм при малых временах, то равенство (XII.60) позволяет «вычислить» коэффициент самодиффузии. Эта процедура кажется парадоксальной, так как при этом на основании поведения системы при малых временах мы определяем коэффициент переноса D , который характеризует поведение системы при больших временах. Следовательно, можно ожидать, что значение D , вычисленное по формуле (XII.60), будет весьма чувствительно к выбору вида функции $\tilde{\nu}_{\text{фен}}$. Кроме того, так как при любом разумном выборе функции $\tilde{\nu}_{\text{фен}}$ она зависит по меньшей мере от двух параметров, для применения этого метода потребуются знать (хотя бы) величины $\langle \omega^2 \rangle_{\Gamma}$ и $\langle \omega^4 \rangle_{\Gamma}$, а четвертый момент содержит равновесную трехчастичную функцию распределения, которая недостаточно изучена. Тем не менее, как показано ниже, результаты этих вычислений оказываются правдоподобными.

С другой стороны, если интересоваться поведением самой функции $\Gamma(t)$, то коэффициент D можно рассматривать как величину, известную из эксперимента; тогда равенство (XII.60) яв-

ляется еще одним правилом сумм, служащим для определения параметров функции $\tilde{v}_{\text{фен}}(\beta | \alpha_1, \alpha_2, \dots)$.

Теперь проиллюстрируем этот феноменологический метод, рассматривая две наиболее употребительные формулы для функции $\tilde{v}(\beta)$.

2.3. Двухпараметрическая функция Лоренца

Соотношение

$$\tilde{v}(\beta) = \frac{v_L}{1 - i\beta\tau_L} \quad (\text{XII.61})$$

соответствует экспоненциальному затуханию во времени:

$$v(t) = \frac{v_L}{\tau_L} \exp\left(\frac{-|t|}{\tau_L}\right). \quad (\text{XII.62})$$

Отметим, что функция $v(t)$ зависит от $|t|$ (следовательно, удовлетворяется требование инвариантности по отношению к изменению знака времени), и поэтому она неаналитична при $t = 0$ (функция $dv/dt|_{t=0}$ терпит разрыв при $t = 0$, а величина $d^2v/dt^2|_{t=0}$ обращается в бесконечность). Поэтому вычисляемые в соответствии с формулой (XII.61) моменты $\langle \omega^{2n} \rangle_\Gamma$ не существуют, за исключением случая $n = 1$; этот факт является серьезным дефектом лоренцева приближения.

Чтобы убедиться в этом, нет необходимости интегрировать по частоте в интегралах (XII.52); в самом деле, из (XII.53) и (XII.47) сразу следует, что

$$\langle \omega^2 \rangle_\Gamma = - \frac{d^2\Gamma(t)}{dt^2} \Big|_{t=0} = v(0), \quad (\text{XII.63})$$

$$\langle \omega^4 \rangle_\Gamma = \frac{d^4\Gamma(t)}{dt^4} \Big|_{t=0} = - \frac{d^2v(t)}{dt^2} \Big|_{t=0} + v(0)^2. \quad (\text{XII.64})$$

Отсюда видно, что для лоренцевой модели величина $\langle \omega^4 \rangle_\Gamma$ равна бесконечности, тогда как точное значение (XII.59), несомненно, является конечным в случае гладких потенциалов. Отметим также, что если функция $\Gamma(t)$ аналитична при $t = 0$, то вследствие ее четности выполняется соотношение

$$\frac{dv}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{d^3\Gamma}{dt^3} \Big|_{t=0} = 0, \quad (\text{XII.65})$$

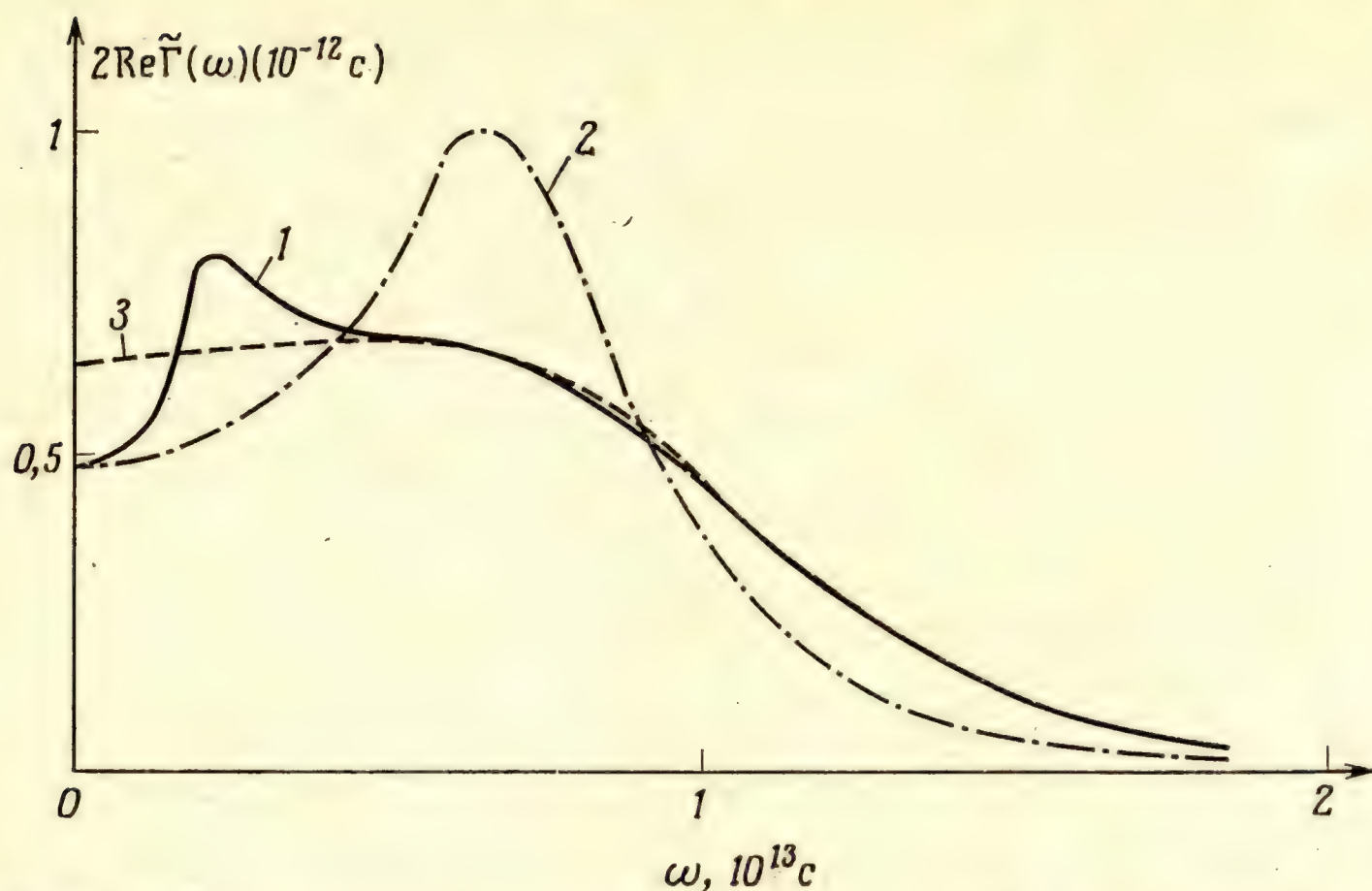
которое очевидно не выполняется для функции (XII.62).

Таким образом, из правил сумм при малых временах можно получить только одно условие

$$\langle \omega^2 \rangle_\Gamma = \frac{v_L}{\tau_L}. \quad (\text{XII.66})$$

Чтобы получить второе условие, нужно использовать равенство (XII.60), согласно которому

$$v_L = \frac{k_B T}{mD}. \quad (\text{XII.67})$$



Фиг. XII.1. Спектральная плотность корреляционной функции скоростей для плотного аргона.

1 — численный эксперимент (см. разд. 3); 2 — лоренцева функция памяти; 3 — гауссова функция памяти.

Вычисляя $\langle \omega^2 \rangle_{\Gamma}$ по имеющимся данным о равновесной парной корреляционной функции и параметр ν_L по измеренному в эксперименте значению D , мы определим параметры лоренцевой функции (XII.61) и, следовательно, функцию $\tilde{\Gamma}(\omega)$. Для аргона при температуре 91,4 К и плотности 1,428 г/см³ (эти значения близки к условиям в тройной точке) характерные параметры имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} &= 6,2 \cdot 10^{25} \text{ с}^{-2}, \\ \tau_L &= 1,72 \cdot 10^{-13} \text{ с}. \end{aligned} \quad (\text{XII.68})$$

Соответствующая функция $\text{Re} \tilde{\Gamma}(\omega)$ приведена на фиг. XII.1, где она сравнивается с результатами численных экспериментов, рассматриваемых в разд. 3, и с двухпараметрической моделью Гаусса.

2.4. Двухпараметрическая функция Гаусса

Рассмотрим соотношение

$$\text{Re} \tilde{\nu}(\omega) = \nu_G \exp \left(\frac{-\omega^2 \tau_G^2}{\pi} \right) \quad (\text{XII.69})$$

и определим мнимую часть функции $\tilde{\nu}$ с помощью соотношения Крамерса — Кронига (XI.113). Соответствующая функция $\nu(t)$ имеет вид

$$\nu(t) = \frac{\nu_G}{\tau_G} \exp \left(\frac{-\pi t^2}{4\tau_G^2} \right). \quad (\text{XII.70})$$

Все производные этой функции оказываются конечными при $t = 0$, и мы получим из (XII.63) и (XII.64), что

$$\frac{v_G}{\tau_G} = \langle \omega^2 \rangle_\Gamma, \quad (\text{XII.71})$$

$$\frac{\pi}{2} \frac{v_G}{\tau_G^3} = \langle \omega^4 \rangle_\Gamma - \langle \omega^2 \rangle_\Gamma^2. \quad (\text{XII.72})$$

Согласно (XII.60), коэффициент самодиффузии можно выразить также через второй и четвертый моменты следующим образом:

$$D = \frac{k_B T}{m} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{(\langle \omega^4 \rangle_\Gamma - \langle \omega^2 \rangle_\Gamma^2)^{1/2}}{\langle \omega^2 \rangle_\Gamma^{3/2}}. \quad (\text{XII.73})$$

В случае аргона при условиях (XII.68) вычисление равновесного среднего (XII.59) дает значение $\langle \omega^4 \rangle_\Gamma = 9,92 \cdot 10^{51} \text{ с}^{-4}$. Согласно этим оценкам,

$$D = 2,43 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (\text{XII.74})$$

Это значение удовлетворительно согласуется с величиной $D = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, полученной с помощью численного эксперимента. Соответствующая спектральная функция приведена на фиг. XII.1. Несмотря на приближенный характер рассматриваемой модели, эти результаты, за исключением области низких частот, оказываются вполне удовлетворительными ¹⁾.

3. ЗАМЕЧАНИЯ О ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Несмотря на то что эксперименты по рассеянию нейтронов и света дают важную информацию о временных корреляционных функциях в жидкостях, получение этой информации часто связано с значительными трудностями [например, в методе рассеяния нейтронов требуется разделить когерентные и некогерентные эффекты в соотношении (XI.190)]. Кроме того, эти методы позволяют определить только функции Ван Хо́ва; однако подынтегральные функции Грина — Кубо для коэффициентов переноса также представляют значительный теоретический интерес, а они не могут быть определены прямыми измерениями.

В разд. 1 гл. I упоминалось, что с появлением быстродействующих ЭВМ стало возможным получить экспериментальные данные другого сорта. Идея, на которой базируются численные эксперименты, чрезвычайно проста: предлагается решить уравнения Ньютона (I.1) для системы N тел со случайно заданным начальным

¹⁾ В модели Лоренца правильное значение величины $\text{Re } \tilde{\Gamma}(0)$ получается вследствие условия (XII.67).

состоянием в фазовом пространстве. Используя это решение, можно вычислить любую равновесную характеристику как *среднее по времени* динамической функции, соответствующей рассматриваемой макроскопической величине; этот метод основывается на предположении об эргодичности нашей системы (см. гл. III, разд. 2.2) ¹⁾.

Так как временные корреляционные функции определяются через равновесные средние динамических функций (рассматриваемых в различные моменты времени), их можно вычислить при помощи ЭВМ. В настоящее время полученные таким образом результаты относятся к числу наилучших данных. За недостатком места здесь не имеет смысла давать подробный отчет об этих методах ²⁾ или анализировать огромное количество расчетных результатов. Тем не менее, следует сделать несколько замечаний о численных экспериментах и привести некоторые данные о корреляционной функции скоростей, изучавшейся в разд. 2.

На первом этапе численного эксперимента с помощью *конечно-разностной численной аппроксимации* определяются решения уравнений движения в форме Ньютона (I.1). Для таких расчетов наиболее удобной оказывается модель твердых шаров (по сравнению с гладкими потенциалами), так как динамика твердых шаров характеризуется прямолинейными движениями, прерываемыми внезапными изменениями направления движения при столкновениях, подчиняющихся простым геометрическим законам (X.12) и (X.13). Численное интегрирование уравнений в случае гладких потенциалов является существенно более сложной задачей; в частности, нужно внимательно следить за *ошибками округления*, т. е. за накоплением малых ошибок, обусловленных конечностью числа цифр, представляющих результат на каждом шаге вычислений.

Второй этап (требующий значительных ресурсов времени ЭВМ) заключается в статистическом анализе таких решений. Например, корреляционная функция скоростей вычисляется с помощью одного и того же решения $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}$ по формуле

$$\langle v_{1,x}(t) v_{1,x}(0) \rangle_{\text{равн}} = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \left[\frac{1}{N} \sum_{a=1}^N v_{a,x}(t + \tau_l) v_{a,x}(\tau_l) \right], \quad (\text{XII.75})$$

где последовательность времен $\tau_1, \dots, \tau_L$ выбирается достаточно удаленной от начального момента времени, когда можно считать, что система уже перешла в равновесное состояние.

¹⁾ Равновесные характеристики можно вычислить также при помощи численных *методов Монте-Карло*, в которых интегрирование по фазовому пространству, входящее в определение равновесного среднего (VII.44), производится с помощью статистических выборок. Этот метод, радикально отличающийся от предыдущего метода, не нашел широкого применения в исследованиях неравновесных явлений.

²⁾ См., например, прекрасный обзор [89] и цитированную в нем литературу.

Одним из значительных преимуществ рассматриваемого подхода является то, что силы межмолекулярного взаимодействия полностью заданы (обычно исследуются твердые шары или потенциал Леннарда-Джонса). Поэтому здесь отсутствует одна из неопределенностей реальных экспериментов, в которых точный закон взаимодействия неизвестен. Другим преимуществом является то, что по крайней мере в принципе можно определить любую временную корреляционную функцию; например, можно вычислить по отдельности обе функции Ван Хофа, что невозможно в эксперименте по рассеянию нейтронов.

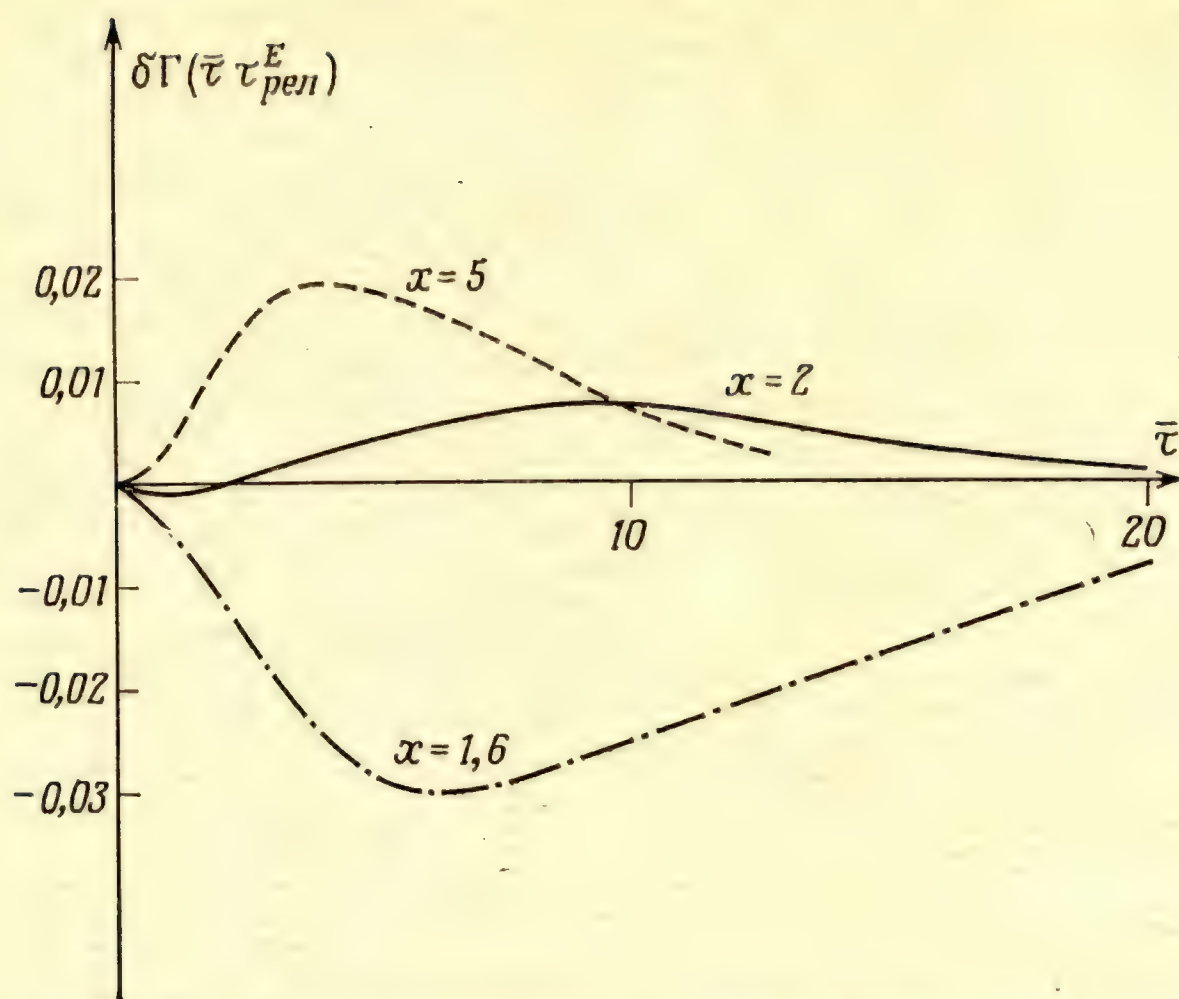
Возвращаясь снова к схематическому изложению данного метода, следует напомнить, что кроме ошибок, обусловленных численным решением уравнений Ньютона, и статистических ошибок, связанных с использованием выражения (XII.75), возникают специфические ошибки, обусловленные тем, что число исследуемых молекул не очень велико (в лучшем случае порядка 10^3), и неизвестно, до какой степени эта модель характеризует макроскопическую систему. В частности, *некоторое влияние оказывают граничные условия*. Естественно полагать, что эти нереальные эффекты начинают сказываться тогда, когда в среднем каждая молекула почувствует влияние границы. Приближенной оценкой этого времени является время прохождения звуковой волны через нашу систему. При больших временах результаты расчетов нельзя сопоставлять с данными реальных экспериментов и с теоретическими данными, полученными в термодинамическом пределе.

Аналогично этому, при исследовании пространственно неоднородных характеристик, например функций Ван Хофа $\mathcal{P}_s(q; \omega)$ и $\mathcal{P}(q; \omega)$, размерные эффекты не позволяют исследовать гидродинамический предел, т. е. большие длины волн, и обычно приходится ограничиваться длинами волн, удовлетворяющими условию $qr_0 \gtrsim 1$ (где r_0 — радиус действия сил), которые сравнимы по величине с значениями, получаемыми при рассеянии нейтронов, но значительно превышают возможности экспериментов по рассеянию света (гл. XI, разд. 4).

Приведем краткое обсуждение результатов исследования корреляционной функции скоростей $\Gamma(t)$. Рассмотрим сначала случай твердых шаров; на фиг. XII.2 приведены хорошо известные результаты Олдера и сотр. [2], соответствующие некоторым типичным значениям плотности. Время и плотность представляются в безразмерной форме:

$$\bar{\tau} = \frac{t}{\tau_{\text{рел}}^E}, \quad x = \frac{1}{nV_0}, \quad (\text{XII.76})$$

где $\tau_{\text{рел}}^E$ — время релаксации в приближении Энскога (XII.41) и $V_0 = a^3/\sqrt{2}$ — объем, приходящийся на один шар при плотной



Фиг. XII.2. Отклонение корреляционной функции скоростей, полученной при расчете системы из 108 твердых шаров [2], от результата, соответствующего теории Энскога, при различных плотностях.

упаковке. Кроме того, следует полагать, что полученная в теории Энскога формула (XII.44) может служить неплохим первым приближением, и поэтому естественно рассматривать поправку

$$\delta\Gamma(t = \bar{\tau}\tau_{\text{рел}}^E) \equiv \Gamma(t) - \Gamma_{(1)}^E(t). \quad (\text{XII.77})$$

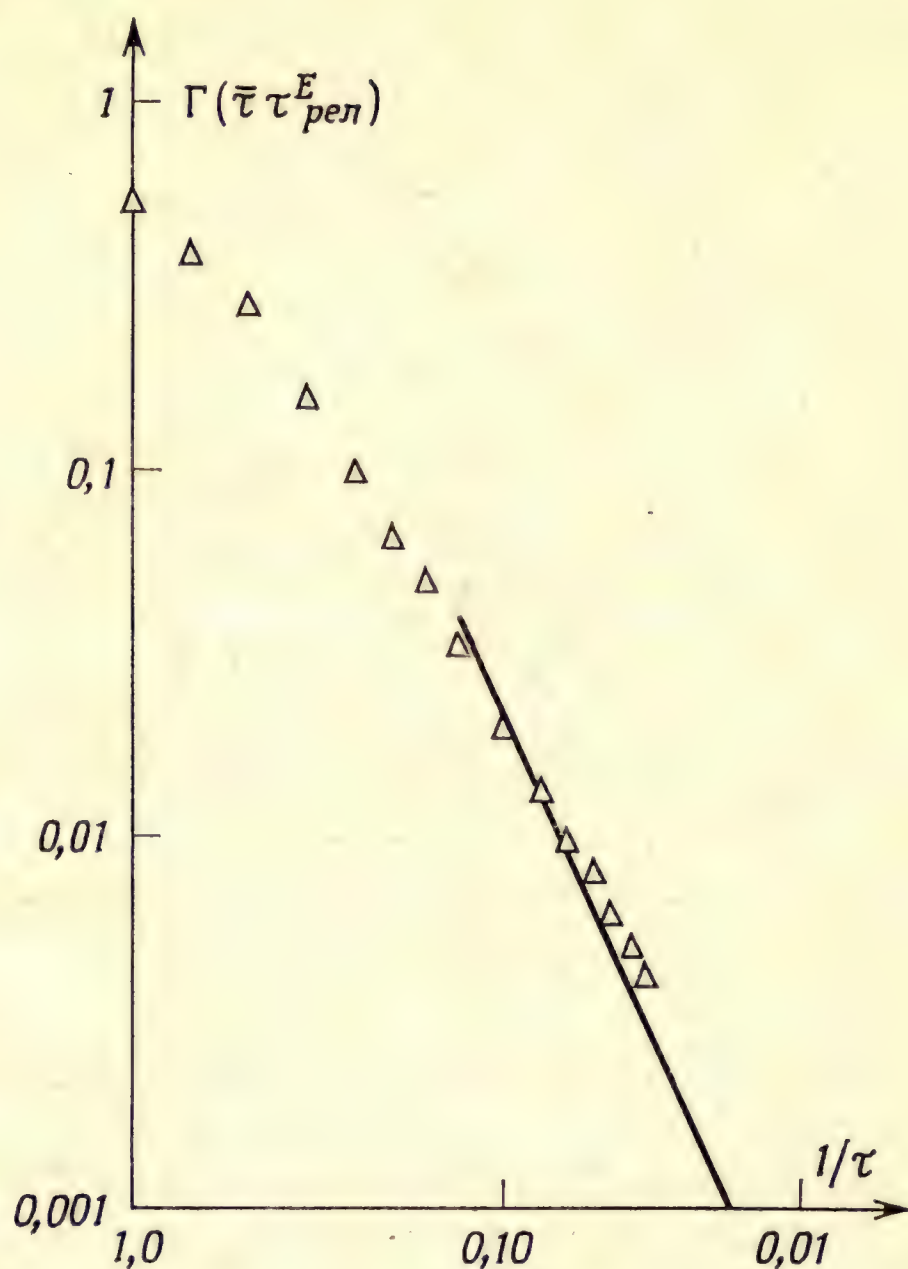
Отметим следующие особенности.

1. Отклонения от теории Энскога малы даже при очень высокой плотности (значение $x = 1,6$ очень близко к плотности кристаллизации для системы твердых шаров). Этот вывод следует также из табл. XII.1, в которой приведены значения коэффициента

Таблица XII.1

Отношение вычисленного коэффициента диффузии к его значению по теории Энскога при различных плотностях

x	D/D^E
100	1,02
3	1,22
2	1,14
1,6	0,76
1,5	0,55



Фиг. XII.3. График корреляционной функции для твердых шаров в логарифмических координатах.

Наклон прямой линии соответствует зависимости $\tau^{-3/2}$ [2].

- самодиффузии (XII.2) при различных значениях плотности.
2. При увеличении плотности эти отклонения изменяют знак и сдвигаются в область больших времен.
 3. Эти отклонения малы, однако они не описываются законом простой релаксации, а затухают неожиданно медленно. Эта особенность еще в большей степени проявляется при численном исследовании двумерной модели твердых дисков [3], согласно которому при $\bar{\tau} \gg 1$

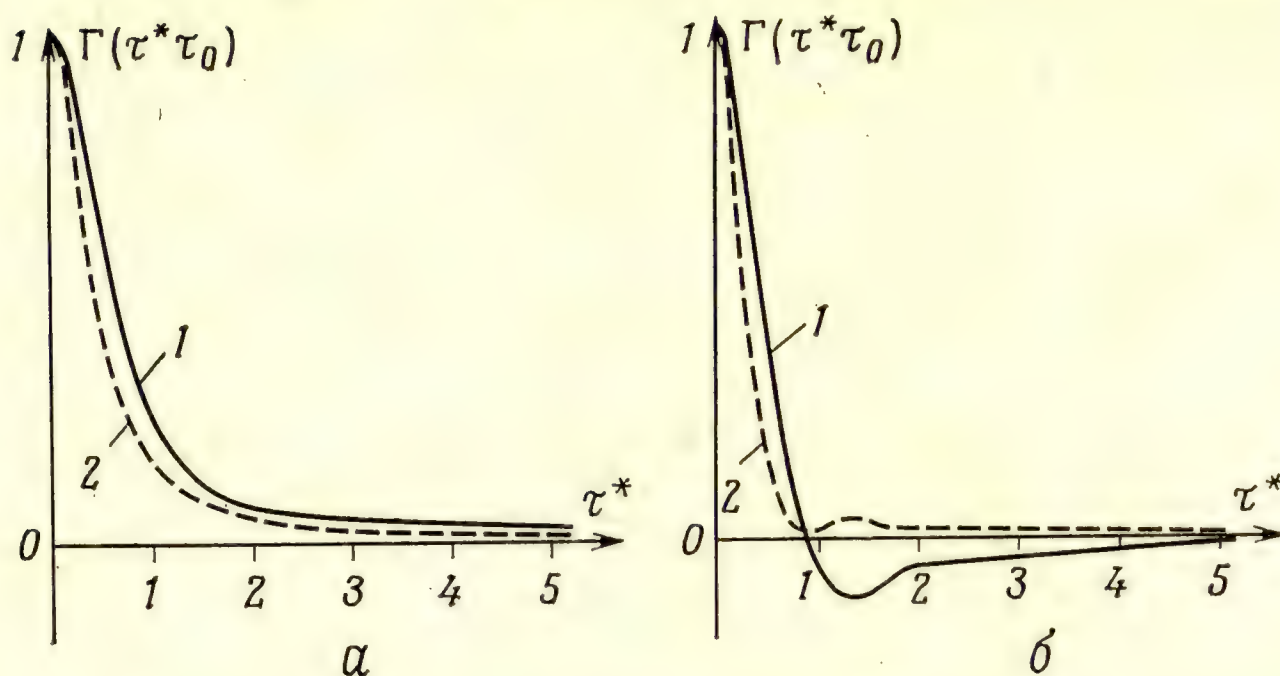
$$\Gamma(t = \bar{\tau} \tau_{\text{рел}}^E) \sim \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (d = 2, \text{ твердые диски}). \quad (\text{XII.78})$$

В трехмерном случае медленное затухание обнаружить труднее ¹⁾, однако, согласно фиг. XII.3, очевидно, что

$$\Gamma(\bar{\tau} \tau_{\text{рел}}^E) \sim \frac{1}{\bar{\tau}^{3/2}} \quad (d = 3, \text{ твердые шары}). \quad (\text{XII.79})$$

Исчерпывающее объяснение указанных особенностей пока отсутствует, однако, по-видимому, в их основе лежат законы (XII.78) и (XII.79), которые имеют достаточно убедительное обоснование и обсуждаются в разд. 6.

¹⁾ Этот вопрос обсуждается в работе [89].



Фиг. XII.4. Корреляционная функция скоростей для потенциала Леннарда-Джонса.

а — $n^* = 0,65$, $T^* = 1,43$ (кривая 1), $T^* = 5,09$ (кривая 2); б — $n^* = 0,85$, $T^* = 0,76$ (кривая 1), $T^* = 4,70$ (кривая 2) (из работы [86]).

На фиг. XII.4 приведены некоторые результаты численных экспериментов для случая гладких потенциалов. Рассматривался потенциал Леннарда-Джонса (V.163) [86]. Здесь также введены безразмерные переменные, при определении которых используются параметры ϵ_0 и r_0 потенциала взаимодействия:

$$\tau^* = \frac{t}{(mr_0^2/48\epsilon_0)^{1/2}} \equiv \frac{t}{\tau_0},$$

$$n^* = (nr_0^3),$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_0}.$$
(XII.80)

Для этой модели мы не располагаем достаточно точным первым приближением, с которым можно было бы сопоставить рассматриваемые данные. Тем не менее можно выявить следующие качественные особенности.

1. При низкой плотности и (или) высокой температуре корреляции затухают приблизительно по экспоненциальному закону; это закономерно, так как а) если плотность достаточно мала, то можно использовать уравнение Больцмана, а это марковское уравнение приводит к экспоненциальному закону затухания корреляций, и б) если температура достаточно высока, то влияние сил притяжения становится несущественным и наша система будет описываться потенциалом с жесткой сердцевиной, а такая система подобна модели Энскога.
2. При $n^* = 0,85$ и $T^* = 0,76$ ¹⁾ (вблизи тройной точки) наблю-

¹⁾ Этот случай характеризуется значениями $\rho = 1,428 \text{ г/см}^3$ и $T = 91,4 \text{ К}$; он рассматривался в разд. 2.

дается область отрицательных корреляций, аналогичная (но более значительная) такой же области для случая твердых шаров.

3. Заметным отличием от модели твердых шаров является то, что в рассматриваемом случае $\Gamma(t)$ около точки $t = 0$ изменяется так же, как t^2 (в противоположность $|t|$ для случая твердых шаров); однако эта особенность незначительно влияет на дальнейшее изменение $\Gamma(t)$.
4. Более интересно то, что при высокой плотности корреляционная функция скоростей изменяется также «медленно». Конечно, здесь мы не можем вычислить характерное время релаксации с помощью известного способа определения длины отрезка под касательной, однако, принимая в качестве оценки $\tau_{\text{рел}}^* \approx 1$ (фиг. XII.4), мы видим, что корреляции скорости сохраняются при $\tau^* \gg \tau_{\text{рел}}^*$. Именно поэтому гауссово приближение (XII.69) нарушается при малых частотах (или при больших временах), как следует из фиг. XII.1. В работе [86] было показано, что точная интерполяция (лучше чем 1%) этих данных достигается с помощью следующей трехпараметрической функции памяти:

$$v(\tau^* \tau_0) = \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} \exp\left(-\frac{B_0 \tau^{*2}}{2}\right) + A_0 \tau^{*4} \exp(-\alpha_0 \tau^*). \quad (\text{XII.81})$$

Это выражение дополняется эмпирическими формулами для параметров A_0 , B_0 и α_0 . Здесь не имеет смысла приводить эти формулы, однако важно подчеркнуть, что масштабы времени $(\sqrt{B_0})^{-1}$ и α_0^{-1} значительно отличаются один от другого: второй член в (XII.81) затухает значительно медленнее, чем первый. Например, при $n^* = 0,85$ и $T^* = 0,76$ имеем

$$\langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} = \frac{5,98}{\tau_0^2}, \quad A_0 = \frac{0,88}{\tau_0^2}, \quad \left(\frac{2}{B_0}\right)^{1/2} = 0,46, \quad \alpha_0^{-1} = 1,60. \quad (\text{XII.82})$$

Имеется некоторое сходство с наблюдавшимся для твердых шаров различием между затуханием функции $\Gamma^E(\bar{\tau} \tau_{\text{рел}}^E)$ в теории Энскога [которое соответствует функции $v^E(\bar{\tau} \tau_{\text{рел}}^E) = 2\delta(\bar{\tau})/3\tau_{\text{рел}}^{E2}$] и существенно более медленным изменением $\delta\Gamma$. Этот вывод подтверждается при более точном моделировании [57], которое показало, что в случае взаимодействия Леннарда-Джонса асимптотика при больших временах также имеет вид (XII.79). Исчерпывающее объяснение этой аналогии в настоящее время отсутствует.

4. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ВАН ХОВА $\mathcal{G}_s$ 4.1. Простые предельные свойства
и гауссово приближение

В качестве простейшего примера корреляционных функций сохраняющихся величин рассмотрим корреляционную функцию Ван Хова (XI.189). Ее преобразование Фурье

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1(t)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1(0)} \rangle_{\text{равн}} \quad (\text{XII.83})$$

известно как *промежуточная* (некогерентная) *функция рассеяния*.

Простейшая аппроксимация выражения (XII.83) получается в приближении идеального газа, в котором

$$\Delta \mathbf{r}_1(t) \equiv \mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0) = \mathbf{v}_1 t. \quad (\text{XII.84})$$

Подставляя это выражение в (XII.83) и вычисляя среднее по каноническому ансамблю, получаем

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = \exp \left(-\frac{q^2 t^2 k_B T}{2m} \right). \quad (\text{XII.85})$$

Эта формула отражает тот факт, что свободная частица проходит расстояние

$$\langle \Delta \mathbf{r}_1^2(t) \rangle^{1/2} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} t \quad (\text{XII.86})$$

за время t . Эту модель можно использовать либо в случае сильно разреженного газа, либо при очень малых временах. В самом деле, если t мало, то движение частицы 1 в основном определяется ее начальной скоростью $\mathbf{v}_1(0)$, так как она первоначально не взаимодействует с другими молекулами. Отметим, что при больших q лишь эта зависимость, характерная для малых времен, является существенной: если q достаточно велико, то, согласно (XII.85), при временах, когда начинают проявляться взаимодействия, функция $\mathcal{G}_{s,q}$ уже экспоненциально мала.

Другим экстремальным случаем, приложимым к произвольно взаимодействующим частицам, является предел малых q и больших t . В этом случае следует полагать, что функция $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ описывает диффузионный процесс, т. е. удовлетворяет уравнению

$$\partial_t \mathcal{G}_{s,q}(t) = -Dq^2 \mathcal{G}_{s,q}(t) \quad \begin{matrix} q \rightarrow 0, \\ t \rightarrow \infty \end{matrix} \quad (\text{XII.87})$$

или

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = \exp(-Dq^2 |t|). \quad (\text{XII.88})$$

Из этих соотношений следует закон распространения вида

$$\langle \Delta \mathbf{r}_1^2(t) \rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}. \quad (\text{XII.89})$$

Из качественных соображений ожидается, что масштаб времени, на котором $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ убывает до нуля, уменьшается при увеличении q . Отсюда следует, что соотношение (XII.85) выполняется в одном предельном случае $[t \ll \tau_{\text{рел}}, q \gg (\langle v \rangle \tau_{\text{рел}})^{-1}]$, а (XII.88) — в противоположном предельном случае. Примечательно то, что с помощью так называемого *гауссова приближения* можно получить простую интерполяционную формулу для всего диапазона значений q (и t). Запишем

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = \exp(-q^2 \omega(t)) \quad (\text{XII.90})$$

и определим функцию $\omega(t)$, чтобы удовлетворялись оба предельных случая. В действительности функция $\omega(t)$ непосредственно связана с корреляцией скорости. В самом деле, разлагая (XII.90) около точки $q = 0$, получаем

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = 1 - q^2 \omega(t) + \dots, \quad (\text{XII.91})$$

тогда как из определения (XII.83) для оси x , направленной вдоль вектора $\mathbf{q}$, имеем

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = 1 + q^2 \langle [r_{1,x}(t) r_{1,x}(0) - r_{1,x}(0) r_{1,x}(0)] \rangle^{\text{равн}} + \dots \quad (\text{XII.92})$$

Приравнивая коэффициенты при q^2 в этих двух выражениях, имеем

$$\omega(t) = -\langle [r_{1,x}(t) r_{1,x}(0) - r_{1,x}(0) r_{1,x}(0)] \rangle^{\text{равн}}. \quad (\text{XII.93})$$

Затем из (XI.6)—(XI.10) найдем

$$\omega(t) = \int_0^t (t - \tau) \langle v_{1,x}(\tau) v_{1,x}(0) \rangle^{\text{равн}} d\tau, \quad (\text{XII.94})$$

или

$$\omega(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^t (t - \tau) \Gamma(\tau) d\tau. \quad (\text{XII.95})$$

Таким образом, функция $\mathcal{G}_{s,q}$ определяется полностью, если $\Gamma(t)$ известна из эксперимента или теории (разд. 2). Отметим, что $\mathcal{G}_{s,q}$ характеризуется следующими предельными свойствами:

1. $t/\tau_{\text{рел}} \rightarrow 0$. Тогда $\Gamma(t) \rightarrow 1$ и

$$\omega(t) \rightarrow \left(\frac{k_B T}{2m} \right) t^2 \quad (\text{XII.96})$$

в соответствии с (XII.85).

2. $t/\tau_{\text{рел}} \rightarrow \infty$. Используя (XI.4) и (XI.5), имеем

$$\int_0^t (t - \tau) \Gamma(\tau) d\tau \approx t \int_0^\infty \Gamma(\tau) d\tau = \frac{Dt}{k_B T/m}, \quad (\text{XII.97})$$

откуда следует

$$\omega(t) \approx Dt \quad (\text{XII.98})$$

в соответствии с (XII.88).

Численные расчеты $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ в гауссовом приближении хорошо согласуются с результатами численного моделирования и с экспериментальными данными по рассеянию во всей плоскости переменных q, t (или q, ω); как и следовало ожидать, соответствие оказывается наименее удовлетворительным в промежуточной области. Чтобы и здесь получить более правильную качественную интерполяцию, нужно заменить (XII.90) более сложной интерполяционной формулой [86], [76]. Отметим также, что в предельном случае разреженного газа решение линеаризованного уравнения Больцмана позволяет в принципе вычислить $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ точно. На практике такое решение определяется с помощью кинетических моделей, как обсуждалось в гл. V, разд. 5.2; если в модельном операторе (V.194) сохранить достаточное число членов, то достигается прекрасное согласие с экспериментальными данными [13]¹⁾.

4.2. Применение обобщенной гидродинамики

Несмотря на свои положительные стороны, гауссово приближение не всегда оказывается наиболее эффективным. В самом деле, оно записывается через переменные q и t , и для сравнения с экспериментальными данными требуется выполнить численное преобразование Лапласа по времени. Кроме того, аналог этого приближения для полной функции Ван Хова отсутствует вследствие влияния распространяющихся звуковых волн, которые характеризуются множителями $\exp(\pm ic_s qt)$ и нарушают гауссов закон при малых q .

Для устранения этих трудностей был предложен метод функции памяти; в том случае, когда изучаются сохраняющиеся величины, рассматриваемые при произвольных волновых числах и временах (или частотах), этот метод называется *обобщенной гидродинамикой*. Наиболее значительным достижением этого метода является приближенное вычисление полной функции Ван Хова, однако при этом используются довольно громоздкие технические приемы, так как взаимодействие между пятью сохраняющимися величинами изменяется в зависимости от значений переменных q и t . В иллюстративных целях здесь рассматривается применение этого метода к более простой задаче вычисления корреляционной функции Ван Хова.

¹⁾ Отметим также, что функция $\tilde{n}_{s,q}(\omega)$, рассмотренная в гл. V, разд. 5.2, совпадает с преобразованием Лапласа функции $\mathcal{G}_{s,q}(t)$.

Будем использовать стандартную схему; для произвольных q и t запишем уравнение

$$\partial_t \mathcal{G}_{s,q}(t) = -q^2 \int_0^t D(q; \tau) \mathcal{G}_{s,q}(t - \tau) d\tau, \quad (\text{XII.99})$$

которое *определяет* функцию памяти $D(q; \tau)$. Мы предполагаем, что с помощью этой процедуры можно обобщить (наиболее естественным путем) уравнение диффузии (XII.87): при увеличении волнового числа и уменьшении времени должны проявляться эффекты пространственно-временной нелокальности. Мы надеемся, что, подставляя в (XII.99) какое-либо простое выражение для функции $D(q; \tau)$, можно получить хорошее приближенное описание поведения $\mathcal{G}_{s,q}$.

Двухпараметрическая аппроксимация (например, экспоненциальная по времени) функции $D(q; t)$ оказывается слишком упрощенной. Причина этого становится понятной, если вспомнить, что при малых q

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \Gamma(t) dt \equiv \int_0^\infty D(0, t) dt, \quad (\text{XII.100})$$

откуда следует

$$D(0; t) \equiv \frac{k_B T}{m} \Gamma(t). \quad (\text{XII.101})$$

В разд. 2 было показано, что $\Gamma(t)$ можно хорошо аппроксимировать с помощью функции памяти; по аналогии с (XII.47) мы должны записать теперь немарковское уравнение

$$\partial_t \Gamma(q; t) = - \int_0^t \nu(q; \tau) \Gamma(q; t - \tau) d\tau \quad (\text{XII.102})$$

для функции

$$\Gamma(q; t) \equiv \frac{D(q; t)}{k_B T/m}. \quad (\text{XII.103})$$

Тогда достаточно простые аппроксимирующие выражения для новой функции памяти $\nu(q; t)$ будут приводить к удовлетворительному представлению функции $\Gamma(q; t)$ [или $D(q; t)$] и, следовательно, $\mathcal{G}_{s,q}(t)$.

Несмотря на свойство (XII.101) $\Gamma(0; t) \equiv \Gamma(t)$, функция $\Gamma(q; t)$, за исключением случая $q = 0$, отличается от локальной корреляционной функции скоростей¹⁾

$$\frac{R_{j_{s,x} j_{s,x}}(q; t)}{k_B T/m} \equiv \frac{\langle v_{1,x}(t) e^{iqr_{1,x}(t)} v_{1,x}(0) e^{-iqr_{1,x}(0)} \rangle_{\text{равн}}}{k_B T/m}. \quad (\text{XII.104})$$

¹⁾ Индекс $j_{s,x}$ относится к локальному собственному потоку, который определяется как $\hat{j}_{s,x} \equiv v_{1,x} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$.

В самом деле, вычисляя вторую производную функции (XII.83) по t , с помощью (XI.72) получаем

$$\partial_t^2 \mathcal{G}_{s,q}(t) = -q^2 R_{j_s, x j_s, x}(q; t), \quad (\text{XII.105})$$

откуда для преобразования Лапласа имеем

$$\tilde{\mathcal{G}}_{s,q}(\omega) = \frac{1}{-i\omega} + \frac{q^2}{\omega^2} \tilde{R}_{j_s, x j_s, x}(q; \omega), \quad (\text{XII.106})$$

тогда как из (XII.99)

$$\tilde{\mathcal{G}}_{s,q}(\omega) = \frac{1}{-i\omega + q^2 \tilde{D}(q; \omega)}. \quad (\text{XII.107})$$

Сравнивая эти две формулы, получаем

$$\frac{\tilde{R}_{j_s, x j_s, x}(q; \omega)}{k_B T/m} = \frac{1}{\left(\frac{i q^2 k_B T}{m \omega} + \frac{1}{\tilde{\Gamma}(q; \omega)} \right)}, \quad (\text{XII.108})$$

откуда следует, что функция $\tilde{R}_{j_s, x j_s, x}/(k_B T/m)$ совпадает с $\tilde{\Gamma}(q; \omega)$ лишь при $q = 0$.

Теперь рассмотрим функцию памяти $v(q; t)$, поступая, как в разд. 2 с функцией $v(t)$. Например, можно выбрать аппроксимацию Гаусса

$$v(q; t) = \frac{v_G(q)}{\tau_G(q)} \exp\left(\frac{-\pi t^2}{4\tau_G^2(q)}\right) \quad (\text{XII.109})$$

и определить параметры $v_G(q)$ и $\tau_G(q)$, используя асимптотику $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ при малых временах. В рассматриваемом случае эти вычисления являются более сложными, чем в случае корреляционной функции скоростей, так как $v(q; t)$ лишь неявно выражается через $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ с помощью соотношений (XII.99), (XII.102) и (XII.103).

Как показано в приложении К,

$$\frac{v_G(q)}{\tau_G(q)} = \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} + 2\omega_0^2,$$

$$\frac{\pi}{2} \frac{v_G(q)}{\tau_G^3(q)} = [\langle \omega^4 \rangle_{\Gamma} - \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma}^2 + 3\omega_0^2 (3 \langle \omega^2 \rangle_{\Gamma} + 2\omega_0^2)], \quad (\text{XII.110})$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{q^2 k_B T}{m}, \quad (\text{XII.111})$$

а $\langle \omega^2 \rangle_{\Gamma}$ и $\langle \omega^4 \rangle_{\Gamma}$ — (не зависящие от q) моменты корреляционной функции скоростей (XII.54) и (XII.59). Легко проверить, что в пределе $q \rightarrow 0$ соотношения (XII.110) принимают требуемый вид (XII.71) и (XII.72).

Таким образом, мы получили все результаты, необходимые для вычисления функции некогерентного рассеяния

$$\mathcal{P}_s(q; \omega) \equiv 2 \operatorname{Re} \tilde{\mathcal{G}}_{s, q}(\omega) = \frac{2\omega_0^2 \tilde{v}'(q; \omega)}{[\omega^2 - \omega_0^2 - \omega \tilde{v}''(q; \omega)]^2 + [\omega \tilde{v}'(q; \omega)]^2}. \quad (\text{XII.112})$$

В самом деле, согласно (XII.109), вещественная часть функции $\tilde{v}(q; \omega)$ имеет вид

$$\tilde{v}'(q; \omega) = v_G(q) \exp\left(\frac{-\omega^2 \tau_G^2(q)}{\pi}\right), \quad (\text{XII.113})$$

а мнимую часть можно вычислить из соотношения Крамерса—Кронига [см. (XI.113)]

$$\tilde{v}''(q; \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{v}'(q; \omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (\text{XII.114})$$

На фиг. XII.5 приведены зависимости амплитуды $\mathcal{P}_s(q; 0)$ и полуширины (определяемой на половине максимального значения) $\omega_{s, 1/2}(q)$ от q для жидкого аргона; эти величины были отнесены к их значениям, соответствующим диффузионному приближению:

$$\mathcal{P}_s(q; 0)|_{\text{дифф}} = \frac{2}{Dq^2}, \quad \omega_{s, 1/2}(q)|_{\text{дифф}} = Dq^2. \quad (\text{XII.115})$$

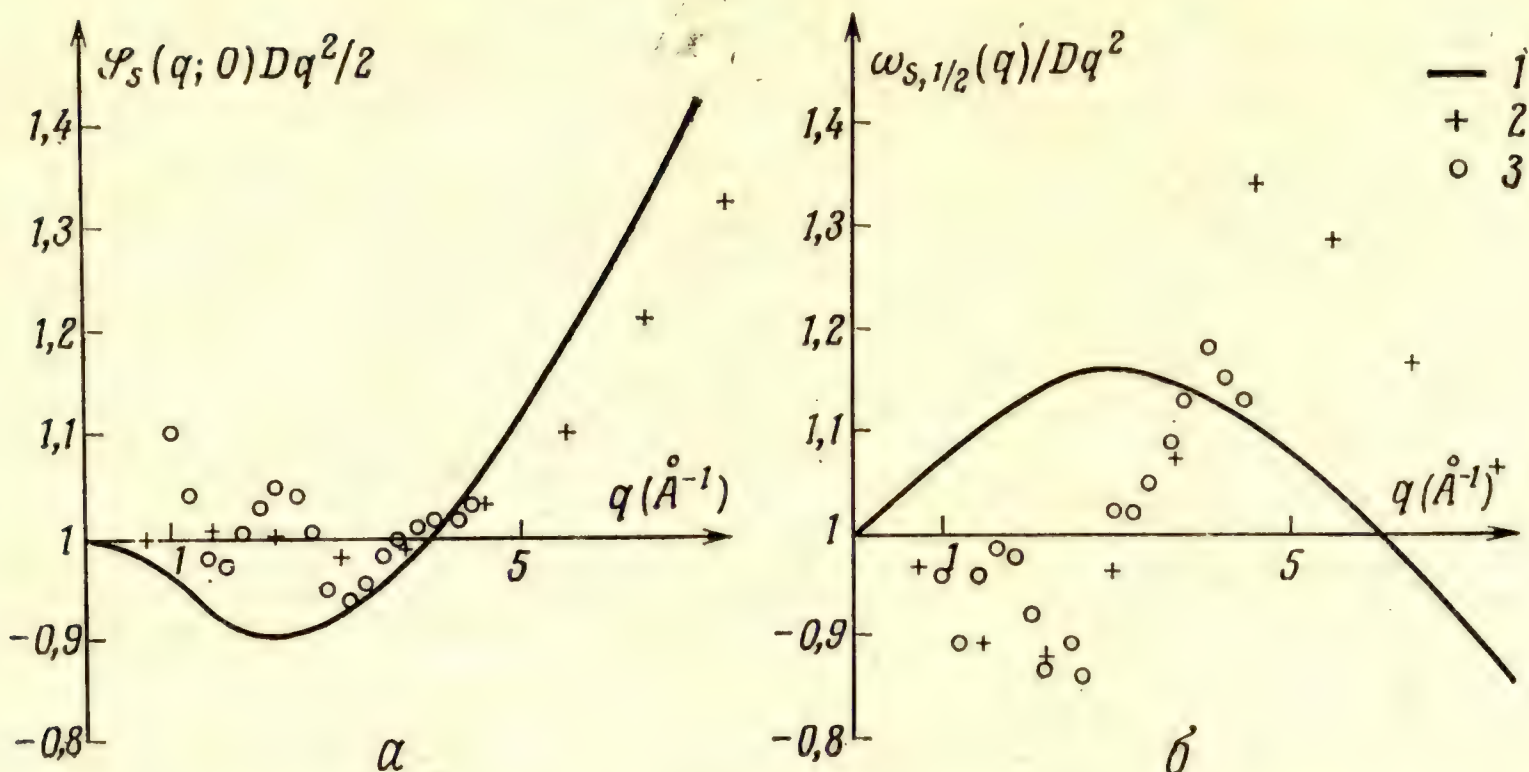
Кроме того, вместо использования недостаточно изученной величины $\langle \omega^4 \rangle_G$ мы зафиксировали этот четвертый момент с помощью подстановки в соотношение (XII.73) измеренного в эксперименте коэффициента диффузии ($D = 1,94 \cdot 10^{-5}$ см²/с). На фиг. XII.5 приведены также результаты численных экспериментов [86] и данные экспериментов по рассеянию нейтронов [76].

Можно видеть, что соответствие между теорией и экспериментом не очень хорошее; однако отклонения от простого диффузионного поведения довольно малы. Очевидно, что гауссово приближение не позволяет получить точные количественные результаты. В частности, было показано, что в предельном случае больших волновых чисел становится точным приближение свободных частиц [см. (XII.85)]; следовательно,

$$\mathcal{P}_s(q; \omega) \underset{q \rightarrow \infty}{=} \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_0} \exp\left(\frac{-\omega^2}{2\omega_0^2}\right). \quad (\text{XII.116})$$

В этом же предельном случае из (XII.110) получим соотношения

$$v_G(q) \underset{q \rightarrow \infty}{=} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} \omega_0, \quad \tau_G(q) \underset{q \rightarrow \infty}{=} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/2} \frac{1}{\omega_0}, \quad (\text{XII.117})$$



Фиг. XII.5. Амплитуда $\mathcal{S}_s(q; 0)$ (а) и полуширина $\omega_{s, 1/2}$ (б), отнесенные к их значениям в диффузионном приближении, для жидкого аргона ($T = 85,2$ К). 1 — теория: соотношение (XII.112); 2 — численный эксперимент; 3 — данные по рассеянию нейтронов [76].

которые при подстановке в (XII.113), (XII.114) и (XII.112) не приводят к результату (XII.116). Однако различия не очень велики; например,

$$\frac{\mathcal{S}_s(q; 0)|_{\text{гаусс}}}{\mathcal{S}_s(q; 0)|_{\text{точн}}} \underset{q \rightarrow \infty}{=} \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15. \quad (\text{XII.118})$$

Были предложены более точные аппроксимации функции $v(q; t)$ [типа (XII.81)], однако они ненамного лучше, чем предыдущие формулы.

Заканчивая этот раздел, укажем, что наш эмпирический подход к обобщенной гидродинамике можно формализовать с помощью метода проекционного оператора и методов цепных дробей (см. работу [17] и цитированную в ней литературу, а также работу [30]).

Однако эти формальные методы, с помощью которых в принципе можно получить микроскопические выражения для различных функций памяти, не позволяют продвинуться слишком далеко при численных расчетах. Мы должны вновь возвращаться к аппроксимациям, эквивалентным тем, которые уже рассматривались здесь с более простой точки зрения.

5. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ВАН ХОВА $\mathcal{G}$

Преобразование Фурье корреляционной функции Ван Хова (XI.88) можно представить в виде

$$\mathcal{G}_q(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{a=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a(t)} \sum_{b=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b(0)} \right\rangle^{\text{равн}}. \quad (\text{XII.119})$$

Имеется простая связь между этой функцией, вычисленной при $t = 0$, и равновесной парной корреляционной функцией $g_2^{\text{равн}}(r)$. В самом деле, отделяя в (XII.119) члены с $a = b$ и используя определения (VII.73), (VII.75), (VII.77) для членов с $a \neq b$, легко найти так называемый *статический структурный фактор* (при $q \neq 0$)

$$\mathcal{G}_q(0) = 1 + ng_q^{\text{равн}}, \quad (\text{XII.120})$$

где $g_q^{\text{равн}}$ — преобразование Фурье функции $g_2^{\text{равн}}(r)$.

Интересно отметить, что функцию $\mathcal{G}_q(0)$ можно определить непосредственно в экспериментах по рассеянию; в самом деле, если функция рассеяния $\mathcal{P}(q; \omega)$ отлична от нуля лишь в достаточно узком диапазоне частот (это условие выполняется при достаточно малом волновом числе q), то в (XI.191) $\rho_{\text{пад}} \approx \rho_{\text{рас}}$ для всех существенных значений ω . Интегрируя (XI.191) по всем энергиям, получаем так называемое эффективное сечение упругого рассеяния:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{кор}} = \int_{-\infty}^{\infty} \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{кор}} d\omega \approx \frac{N\bar{b}^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(q; \omega) d\omega = N\bar{b}^2 \mathcal{G}_q(0). \quad (\text{XII.121})$$

Следовательно, с помощью рассеяния нейтронов или рассеяния света, для которого аналогичный предыдущему результат следует из (XI.200), можно получить существенную информацию о равновесных свойствах системы.

Другой примечательной особенностью функции (XII.120) является ее связь с термодинамическими характеристиками в предельном случае $q = 0$; можно показать, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathcal{G}_q(0) = 1 + ng_0^{\text{равн}} = nk_B T \chi_T, \quad (\text{XII.122})$$

где χ_T — коэффициент изотермической сжимаемости, или

$$\chi_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T. \quad (\text{XII.123})$$

Доказательство этой так называемой *флуктуационной теоремы* является довольно сложным и здесь не приводится (см., например, [53]). Однако ее справедливость подтверждается результатами, полученными в гл. VII для умеренно плотных газов. Из вириального уравнения (VII.94) следует, конечно, что

$$\begin{aligned} \chi_T &= 1/[nk_B T (1 + 2n\mathcal{B}_V(T) + \mathcal{O}(n^2))] = \\ &= (nk_B T)^{-1} [1 - 2n\mathcal{B}_V(T) + \mathcal{O}(n^2)], \end{aligned} \quad (\text{XII.124})$$

а из предельного соотношения (VII.86) получается равенство

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} g_q^{\text{равн}} &= \int \{\exp[-\beta V(r)] - 1\} dr + \mathcal{O}(n) = \\ &= -2\mathcal{B}_V(T) + \mathcal{O}(n), \end{aligned} \quad (\text{XII.125})$$

где было использовано (VII.95); сравнивая (XII.124) и (XII.125), находим, что в случае умеренно плотных газов соотношение (XII.122) выполняется.

5.1. Вычисление функции $\mathcal{S}(q; \omega)$

в гидродинамическом приближении: метод Ландау—Плачека

В общем случае даже приближенное вычисление функции $\mathcal{G}_q(t)$ [или $\mathcal{S}(q; \omega)$] связано с значительными трудностями; однако в предельном случае малых волновых чисел и больших времен (или малых частот) использование простых предположений, введенных Ландау и Плачеком из макроскопических соображений, приводит к значительному упрощению этой задачи. Перепишем функцию Ван Хова в виде

$$\mathcal{G}_q(t) = \frac{1}{Nm^2} \langle \hat{\rho}_q(t) \hat{\rho}_{-q}(0) \rangle^{\text{равн}}, \quad (\text{XII.126})$$

где

$$\rho_q(t) = m \sum_{a=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a(t)} \quad (\text{XII.127})$$

есть микроскопическая массовая плотность, зависящая от характеристик движения всех частиц системы. Формально равновесное среднее, содержащееся в (XII.126), можно вычислить в два этапа.

1. Проведем частичное усреднение по фазовому пространству при условии, что флуктуация массовой плотности ρ_q задана¹⁾.
2. Затем усредним полученный результат по флуктуациям ρ_q с некоторой весовой функцией.

Тогда, используя определения (XI.15), (XI.92) и (VII.42), запишем²⁾

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_q(t) &= \frac{1}{Nm^2 Z'_N} \int \hat{\rho}_q e^{-iL_N t} \hat{\rho}_{-q} e^{-\beta H_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{Nm^2 Z'_N} \int d\rho_q \int \hat{\rho}_q e^{-iL_N t} \hat{\rho}_{-q} \delta(\rho_q - \hat{\rho}_q) e^{-\beta H_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{Nm^2} \int \left\{ \rho_{-q} P(\rho_q) \left[\int \hat{\rho}_q e^{-iL_N t} \rho'_N(\rho_q) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \right] \right\} d\rho_q, \quad (\text{XII.128}) \end{aligned}$$

¹⁾ Строго говоря, нужно также задавать скорость $\mathbf{u}_q$ и температуру T_q . Здесь предполагается, что эти флуктуации не взаимодействуют с ρ_q .

²⁾ Согласно (XII.127), величина $\hat{\rho}_q = \hat{\rho}'_q + i\hat{\rho}''_q$ является комплексной и удовлетворяет условиям, следующим из вещественности физической плотности: $\hat{\rho}_q = \hat{\rho}_{-q}^*$. Следовательно, интегралы по ρ_q и δ -функции Дирака в (XII.128)—(XII.130) нужно модифицировать, используя переменные ρ'_q и ρ''_q . В наших формальных вычислениях мы не учитываем это обстоятельство и считаем, что имеется только одна действительная переменная $\hat{\rho}_q = \hat{\rho}_{-q}^*$.

где

$$\rho_N^l(\rho_q) = \frac{\delta(\rho_q - \hat{\rho}_q) e^{-\beta H_N}}{\int \delta(\rho_q - \hat{\rho}_q) e^{-\beta H_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v}}, \quad (\text{XII.129})$$

$$P(\rho_q) = \frac{\int \delta(\rho_q - \hat{\rho}_q) e^{-\beta H_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v}}{Z_N}. \quad (\text{XII.130})$$

Ясно, что функция $P(\rho_q)$ может интерпретироваться как плотность вероятности флуктуаций массовой плотности ρ_q . Кроме того, из (XII.129) следует, что функция ρ_N^l описывает равновесное распределение в фазовом пространстве при условии, что локальная плотность изменяется как $\rho_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$. Если q достаточно мало, то нашу систему можно разбить на ячейки размером R , который характеризуется условиями $q^{-1} \ll R \ll r_0$ (здесь r_0 масштаб межмолекулярного взаимодействия); тогда в каждой ячейке функция ρ_N^l будет описывать абсолютно равновесное состояние с постоянной плотностью и, следовательно, она является *локально равновесным распределением* (см. также гл. IV, разд. 7).

Временная эволюция функции

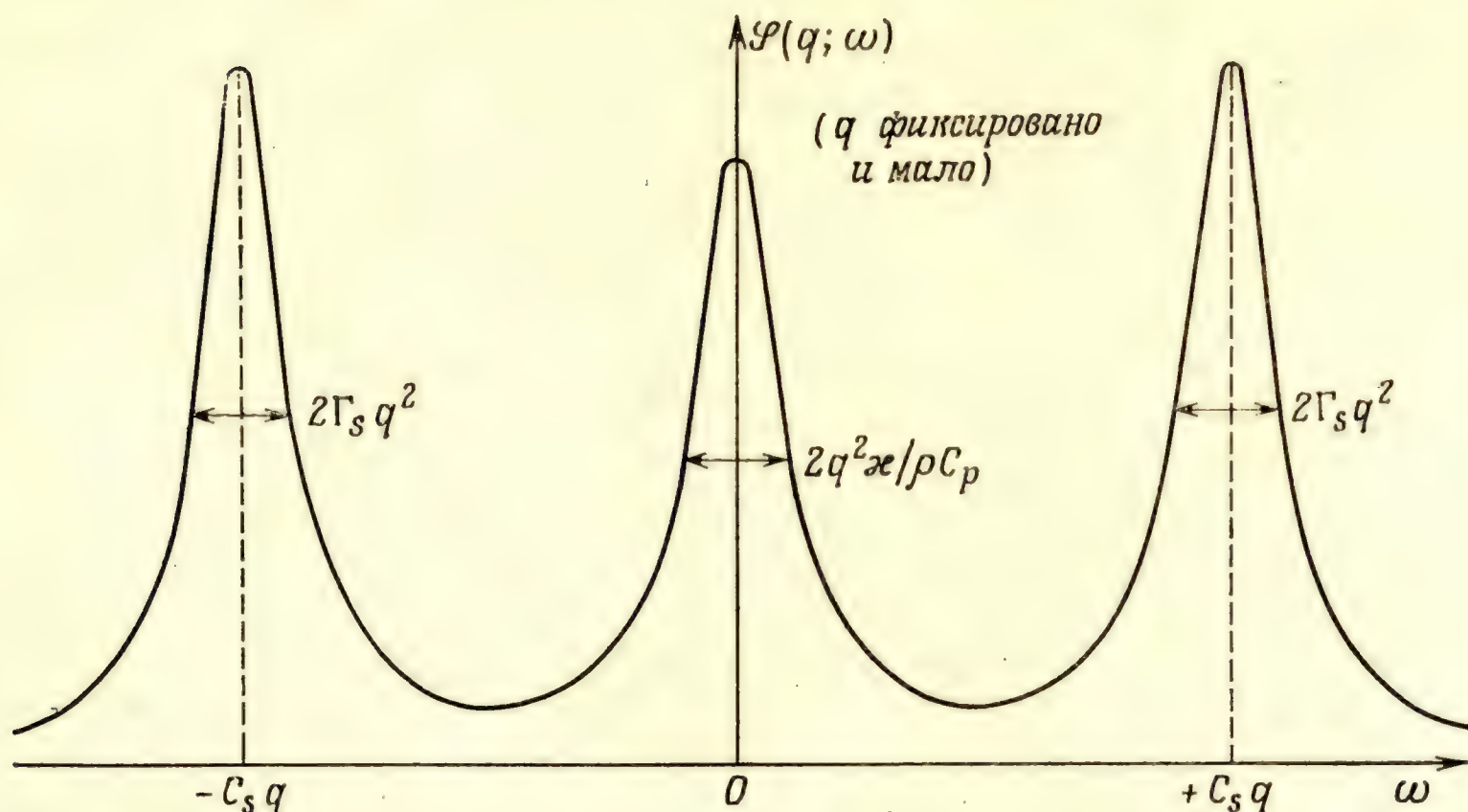
$$\rho_N^l(\rho_q; t) \equiv e^{-iL_N t} \rho_N^l(\rho_q) \quad (\text{XII.131})$$

целиком обусловлена медленными пространственными изменениями массовой плотности: в отсутствие этих изменений функция ρ_N^l была бы постоянной во времени [см. (VII.33)]. Однако вследствие того, что плотность является сохраняющейся величиной ($\lim_{q \rightarrow 0} \partial_t \rho_q = 0$), она изменяется очень медленно, если q мало; тогда можно *предположить*, что на этом медленном временном масштабе распределение $\rho_N^l(\rho_q; t)$ непрерывно саморегулируется и остается локально равновесным распределением, которое характеризуется макроскопической локальной массовой плотностью $\rho_q(t)$, удовлетворяющей линеаризованному уравнению гидродинамики (V.61):

$$\rho_N^l(\rho_q; t) \equiv \rho_N^l(\rho_q(t)). \quad (\text{XII.132})$$

Используя это основное предположение, соотношение (XII.128) легко преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_q(t) &\underset{\substack{q \rightarrow 0 \\ t \rightarrow \infty}}{\approx} \frac{1}{Nm^2} \int \rho_q(t) \rho_{-q} P(\rho_q) d\rho_q \approx \\ &\approx nk_B T \chi_T \left[\frac{C_v}{C_p} \cos(c_s q t) \exp(-\Gamma_s q^2 t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_p - C_v}{C_v} \exp\left(-\frac{\kappa q^2 t}{\rho C_p}\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{XII.133})$$



Фиг. XII.6. Функция $\mathcal{S}(q; \omega)$ в гидродинамическом приближении.

При переходе от первого равенства ко второму использовались соотношения (XII.128) при $t = 0$ и (XII.122), из которых следует, что ¹⁾

$$\frac{1}{Nm^2} \int \rho_q \rho_{-q} P(\rho_q) d\rho_q = \mathcal{G}_q(0) \xrightarrow{q \rightarrow 0} nk_B T \chi_T. \quad (\text{XII.134})$$

Следовательно, функция рассеяния $\mathcal{S}(q; \omega)$ принимает вид

$$\mathcal{S}(q; \omega) = 2 \operatorname{Re} \tilde{\mathcal{G}}_q(\omega) \underset{\substack{q \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}}{\approx} nk_B T \chi_T \left[\frac{C_p - C_v}{C_p} \frac{2q^2 \kappa / \rho C_p}{\omega^2 + (q^2 \kappa / \rho C_p)^2} + \frac{C_v}{C_p} \sum_{\pm} \frac{q^2 \Gamma_s}{(\omega \pm c_s q)^2 + (q^2 \Gamma_s)^2} \right]. \quad (\text{XII.135})$$

Это известная формула Ландау—Плачека. Она показывает, что при малых волновых числах функция рассеяния имеет три пика.

1. *Центральный (или релеевский) пик*, описывающий изотермическое распространение тепла.
2. *(Бриллюэновский) дублет* около значения $\omega = \pm c_s q$, описывающий адиабатическое распространение звука с затуханием. Такая структура, показанная на фиг. XII.6, содержит большую информацию.
1. Суммарная площадь под кривой $\mathcal{S}(q; \omega)$ позволяет вычислить коэффициент сжимаемости.
2. Положение бриллюэновских пиков характеризует скорость звука, а их ширина — коэффициент поглощения звука.

¹⁾ Чтобы вычислить распределение вероятностей $P(\rho_q)$ при малых q , можно было бы использовать макроскопическую точку зрения (см. [53]).

3. Ширина релеевского пика характеризует отношение κ/C_p .
4. Отношение площади под бриллюэновскими пиками к площади под релеевским пиком равно $(C_p - C_v)/C_v$.

Эти результаты хорошо подтверждаются данными экспериментов по рассеянию света, в которых легко осуществить условия малости волновых чисел ¹⁾. Рассеяние нейтронов менее пригодно для этих целей, так как в общем случае передаваемые импульсы (волновые числа) слишком велики ²⁾.

5.2. Негидродинамический режим: сужение по Де Жену

Если волновые числа увеличиваются (а времена уменьшаются), то основанные на макроскопических соображениях предположения Ландау—Плачека перестают выполняться; звуковые колебания, присутствующие в формуле (XII.133), постепенно исчезают, и в пределе больших волновых чисел, когда $g_q^{\text{равн}} \rightarrow 0$, мы приходим к результату, соответствующему системе свободных частиц, который уже рассматривался при исследовании корреляционной функции [см. (XII.85)]:

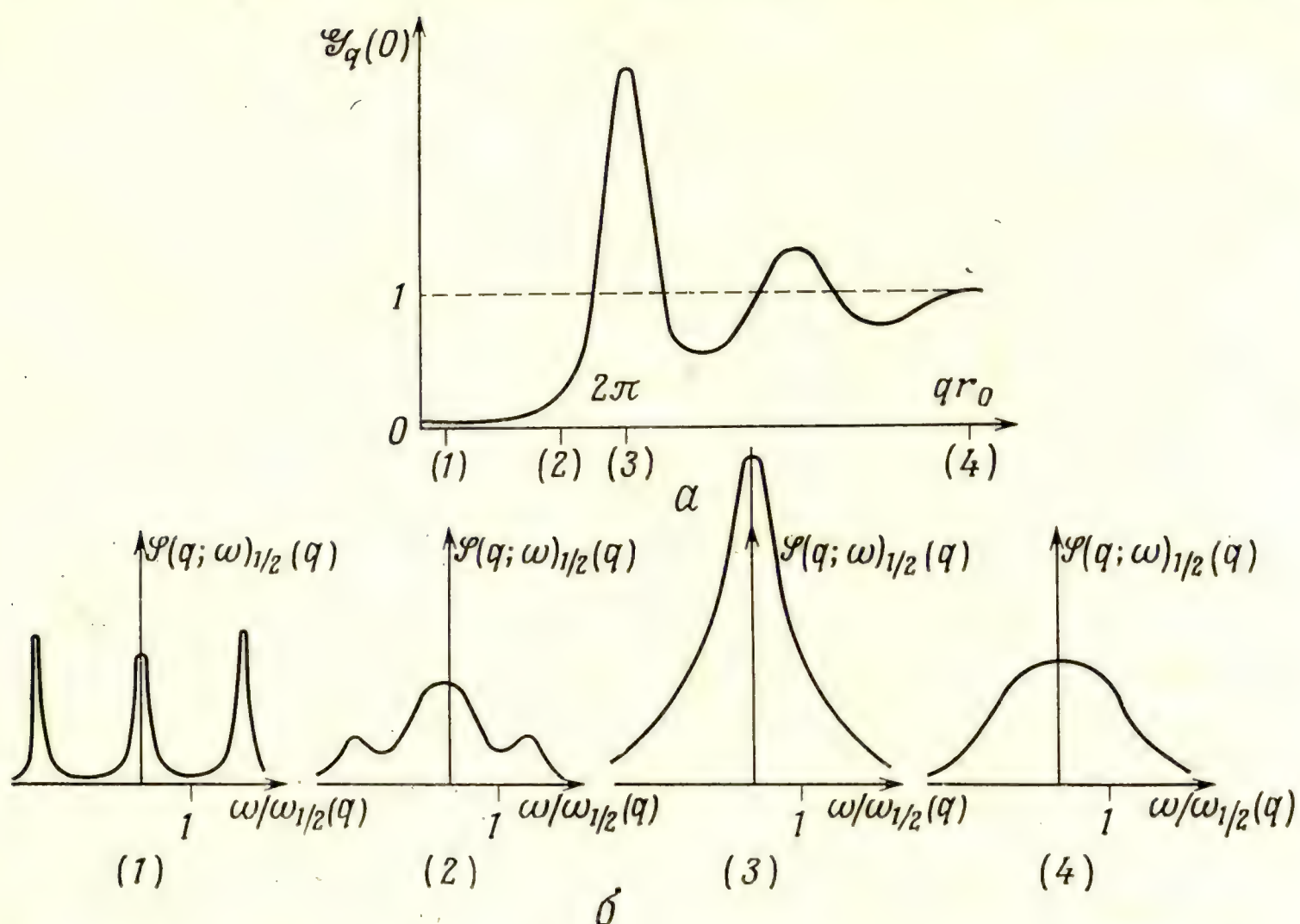
$$\mathcal{G}_q(t) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \exp\left(-\frac{q^2 t^2 k_B T}{2m}\right). \quad (\text{XII.136})$$

На фиг. XII.7 иллюстрируется последовательное изменение функции $\mathcal{P}(q; \omega)$ при изменении q от нуля до бесконечности. Приведенные кривые соответствуют характерным значениям q (отнесенным к обратной величине молекулярного масштаба r_0^{-1}), при которых проявляются наиболее существенные особенности статического структурного фактора $\mathcal{G}_q(0)$ для плотной среды (определяемого по известной равновесной парной корреляционной функции).

- (1) $qr_0 \ll 1$. Имеют место термодинамическое тождество (XII.122) и формула Ландау—Плачека (XII.135) для $\mathcal{P}(q; \omega)$.
- (2) $qr_0 \approx 1$. Начинает проявляться структура среды; теперь функцию $\mathcal{P}(q; \omega)$ нельзя определить, исходя из макроскопических соображений, несмотря на то что пики, соответствующие звуковым волнам, еще не исчезают.
- (3) $qr_0 \approx 2\pi$. Функция $\mathcal{G}_q(0)$ имеет значительный максимум, отражающий влияние квазирешеточной структуры на корреляции $\mathcal{P}(q; \omega)$, в которой соседние частицы разделены расстоянием $r \approx r_0$ (см. фиг. VII.1, в); функция $\mathcal{P}(q; \omega)$ имеет только один максимум.
- (4) $qr_0 \gg 1$. Функция $\mathcal{G}_q(0) \approx 1$ (почти полное отсутствие корреляций); функция $\mathcal{P}(q; \omega)$ является преобразованием Фурье функции (XII.136).

¹⁾ См., например, [29].

²⁾ См., однако, [6].



Фиг. XII.7. Поведение $\mathcal{S}(q; \omega)$ при различных волновых числах в плотной среде.

a — статический структурный фактор $\mathcal{S}_q(0)$; b — $\mathcal{S}(q; \omega)$ для четырех значений q , показанных на фиг. XII.7, $\alpha [\omega_{1/2}(q)$ — полуширина распределения $\mathcal{S}(q; \omega)$].

За исключением случая разреженного газа (для которого можно эффективно использовать кинетические модели), невозможно найти аппроксимации, не содержащие подгоночных параметров, и достаточно точные для всего диапазона изменения q ; наилучшие результаты получаются при помощи метода обобщенной гидродинамики¹⁾, который уже рассматривался в разд. 4.2 в связи с обсуждением свойств корреляционной функции скоростей. Так как соответствующие формулы чрезвычайно громоздки, мы ограничимся здесь более простым методом моментов (который, конечно, является также составной частью метода обобщенной гидродинамики) и покажем, как он приводит к качественным результатам, которые хорошо подтверждаются с помощью более сложных методов и согласуются с экспериментальными данными.

Моменты функции $\mathcal{S}(q; \omega)$ определяются формулами

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{\mathcal{S}_q} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} \mathcal{S}(q; \omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{S}(q; \omega) d\omega} = \frac{\int_0^{\infty} \omega^{2n} \operatorname{Re} \tilde{\mathcal{S}}_q(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} \operatorname{Re} \tilde{\mathcal{S}}_q(\omega) d\omega}, \quad (\text{XII.137})$$

¹⁾ См., например, [1].

которые эквивалентны соотношению

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{\mathcal{P}_q} = \frac{\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)^n \mathcal{G}_q(t) |_{t=0}}{\mathcal{G}_q(0)}, \quad (\text{XII.138})$$

аналогичному (XII.53). Временные производные функции $\mathcal{G}_q(t)$ вычисляются легко, и мы просто приводим конечные результаты:

$$\langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q} = \frac{q^2 k_B T}{m \mathcal{G}_q(0)}, \quad (\text{XII.139})$$

$$\langle \omega^4 \rangle_{\mathcal{P}_q} = \frac{q^4 k_B T \left[3k_B T + n \int g_2^{\text{равн}}(r) \left(\frac{1 - \cos qx}{q^2} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} dr \right]}{m^2 \mathcal{G}_q(0)}. \quad (\text{XII.140})$$

Предположим сначала, что в случае, не описываемом уравнением гидродинамики (т. е. при больших q и малых t), функция $\mathcal{G}_q(t)$ имеет форму гауссова распределения (для этого нет никаких других оснований, кроме значительного упрощения теории):

$$\mathcal{G}_q(t) |_{\text{гаусс}} = \mathcal{G}_q(0) \exp \left(\frac{-t^2 \langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q}}{2} \right) \quad (\text{XII.141})$$

или

$$\mathcal{P}(q; \omega) |_{\text{гаусс}} = \mathcal{G}_q(0) \left(\frac{2\pi}{\langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\omega^2}{2 \langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q}} \right). \quad (\text{XII.142})$$

Характерная полуширина $\omega_{1/2}(q)$ дается равенством

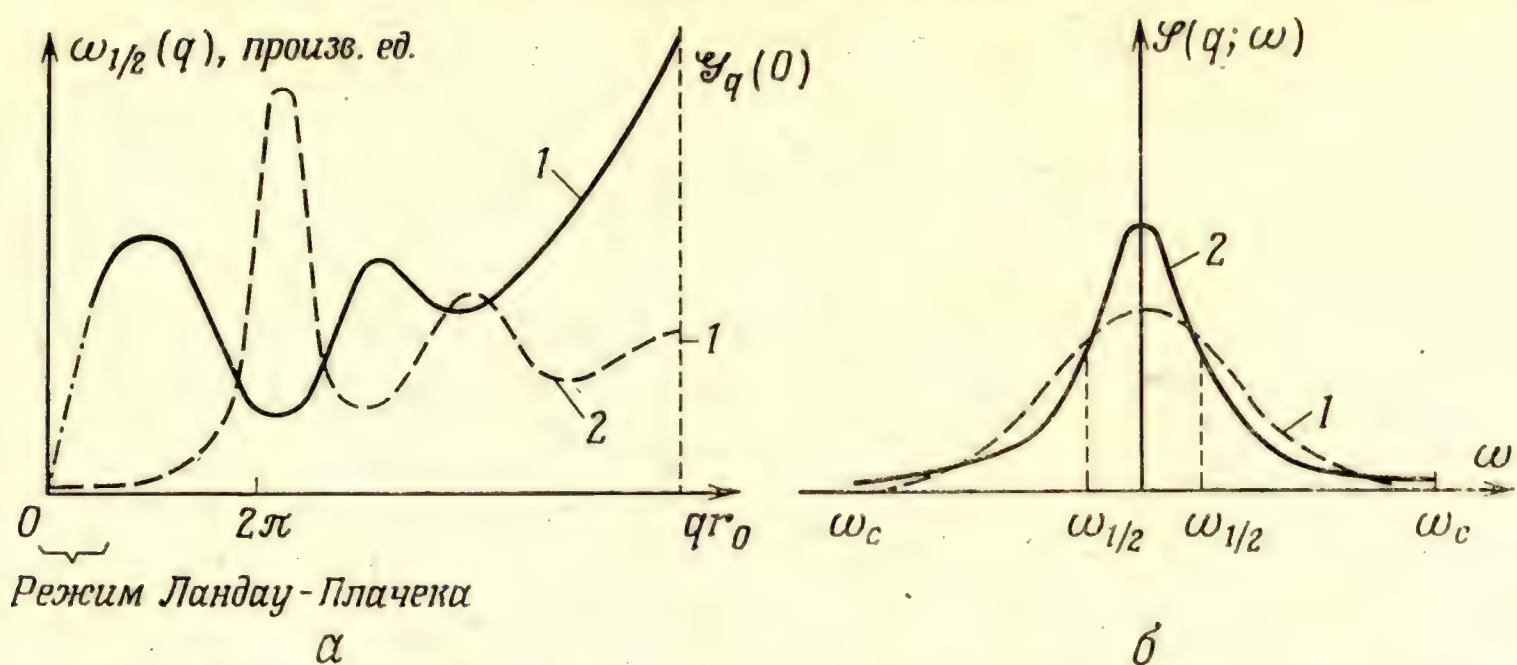
$$\omega_{1/2}(q) \approx (\langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q})^{1/2} = q \left(\frac{k_B T}{m \mathcal{G}_q(0)} \right)^{1/2}. \quad (\text{XII.143})$$

В предельном случае больших волновых чисел $\mathcal{G}_q(0) \rightarrow 1$ (фиг. XII.7, а), и мы снова приходим к результату (XII.136), соответствующему системе свободных частиц. С другой стороны, наличие резкого пика функции $\mathcal{G}_q(0)$ около значения $qr_0 = 2\pi$ указывает на то, что в этой области полуширина распределения (XII.143) должна иметь глубокий минимум; это явление, наблюдаемое в действительности (фиг. XII.8, а), называется *сужением Де Жена*.

Теперь легко показать, что для гауссова приближения (XII.141) имеет место точное соотношение

$$\langle \omega^4 \rangle_{\mathcal{P}_q, \text{гаусс}} = 3 \langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{P}_q, \text{гаусс}}^2. \quad (\text{XII.144})$$

Следовательно, применимость гауссова приближения можно оценить, проверяя, насколько точно удовлетворяется соотношение (XII.144) при подстановке в него точных значений моментов (XII.139) и (XII.140). Чтобы получить качественную оценку, пренебрежем в (XII.140) вторым слагаемым в квадратных скобках: оно является гладкой функцией переменной q и,



Фиг. XII.8. Некоторые дополнительные свойства $\mathcal{S}(q; \omega)$.

a — сопоставление графиков полуширины $\omega_{1/2}(q)$ (кривая 1) и статического структурного фактора $\mathcal{S}_q(0)$ (кривая 2); *б* — сопоставление гауссовой функции (кривая 1) и лоренцевой функции, обрезанной при $\omega_c = 5\omega_{1/2}(q)$ (кривая 2).

как можно показать, не превышает по величине нескольких $k_B T$. Тогда получим, что

$$\langle \omega^4 \rangle_{\mathcal{S}_q} \approx 3 \langle \omega^2 \rangle_{\mathcal{S}_q}^2 \mathcal{S}_q(0). \quad (\text{XII.145})$$

Сравнивая этот результат с (XII.144), видим, что гауссово приближение вносит значительные ошибки при $qr_0 \approx 2\pi$. В этой области действительная величина четвертого момента значительно больше, чем значение, соответствующее гауссову приближению, а это означает, что «крылья» спектральной функции $\mathcal{S}(q; \omega)$, описываемые с помощью (XII.142), получаются заниженными; функция $\mathcal{S}(q; \omega)$ в большей степени должна иметь лоренцеву форму. В самом деле, при использовании лоренцева приближения крылья будут получаться завышенными (все четные моменты с $2n > 0$ равны бесконечности), однако рассматриваемая область описывается качественно правильно; переход от гауссова поведения к лоренцеву при $qr_0 \approx 2\pi$ наблюдается в эксперименте. Иллюстрация этого явления приведена на фиг. XII.8, б, где построены гауссова функция $\mathcal{S}(q; \omega)$ и лоренцева функция $\mathcal{S}(q; \omega)$, обрезанная при $\omega_c = 5\omega_{1/2}(q)$. Эти функции [характеризуемые одинаковыми

значениями интегралов $\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{S}(q; \omega) d\omega = 2\pi \mathcal{S}_q(0)$ и вторых моментов] совершенно различны. Тем не менее полуширина $\omega_{1/2}(q)$ в обоих случаях качественно согласуется со значениями, соответствующими (XII.143). Конечно, в гидродинамическом пределе ($q \rightarrow 0$) эта ширина уже не играет столь важной роли вследствие появления пиков, соответствующих звуковым волнам.

6. «ДЛИННЫЕ ХВОСТЫ» КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

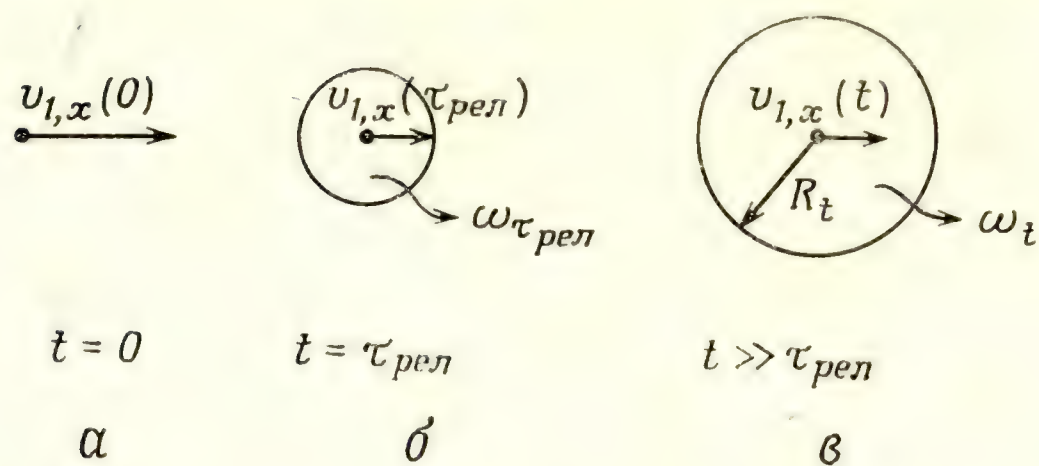
6.1. Феноменологическая теория

Неожиданным результатом численных экспериментов явилось открытие медленного затухания подынтегральных функций Грина—Кубо (в частности, корреляционной функции скоростей) при больших временах, которое описывается степенными законами типа (XII.78) и (XII.79). Этот результат имеет важное теоретическое и практическое значение. Например, он заставляет пересмотреть наши интуитивные представления о стремлении к равновесию, согласно которым предполагалось, что оно управляется процессами, локализованными во времени (т. е. на временах порядка времени релаксации) и в пространстве (на расстояниях порядка средней длины свободного пробега). Кроме того, по-видимому, медленное затухание корреляций по степенному закону является причиной отклонения поведения корреляционной функции скоростей (и других подынтегральных функций Грина—Кубо) от результатов вычислений в приближении малых времен (или при помощи метода моментов).

В последние годы исследованию эффектов, проявляющихся при больших временах, и их следствий уделялось значительное внимание в неравновесной статистической механике и их активное исследование продолжается. Здесь неуместно приводить полный отчет о современном состоянии исследований; мы приведем лишь краткое изложение основных идей, относительно которых достигнуто полное взаимопонимание, и остановимся на различных проблемах, к которым можно применить эти идеи. Более подробное изложение этого вопроса можно найти в оригинальной литературе ¹⁾.

В простейшем варианте объяснение медленного затухания корреляций по степенному закону довольно очевидно: оно основывается на макроскопических аргументах, предложенных Олдером и Вайнрайтом при анализе молекулярных движений, наблюдавшихся ими в численных экспериментах. Рассмотрим снова корреляционную функцию скоростей. Предположим, что при $t = 0$ молекула 1 имеет некоторую скорость $v_{1,x}(0)$ (фиг. XII.9, а). Другие молекулы находятся в тепловом равновесии, однако поскольку их изотропное распределение не оказывает влияния на процессы переноса, мы можем предположить, что они вообще покоятся. Частица 1 взаимодействует с соседними частицами, и, спустя короткий промежуток времени $\tau_{\text{рел}}$, ее импульс распределяется по молекулам, расположенным в малом объеме $\omega_{\tau_{\text{рел}}}$

¹⁾См ., например, обзор [69] и цитированную в нем литературу.



Фиг. XII.9. Схема, иллюстрирующая явление медленного затухания $\Gamma(t)$.

около нее (фиг. XII.9, б); следовательно, она будет двигаться со скоростью

$$v_{1,x}(\tau_{\text{рел}}) \approx \frac{v_{1,x}(0)}{n\omega\tau_{\text{рел}}}. \quad (\text{XII.146})$$

Дальнейшее уменьшение скорости $v_{1,x}(t)$ возможно лишь за счет того, что с ростом t объем ω_t , внутри которого молекулы среды приходят в движение, увеличивается все быстрее и быстрее. Однако теперь можно предполагать, что вместо сложного вначале процесса расширения ω_t при больших временах это расширение будет описываться уравнениями гидродинамики. Тогда можно учитывать лишь два механизма распространения возмущения скорости.

1. Продольные звуковые волны, описываемые соотношением (V.63); это быстрый процесс, и им в рассматриваемом случае можно пренебречь.
2. Поперечные сдвиговые моды, описываемые соотношением (V.62); с помощью этого механизма диффузии возмущения скорости линейный размер R_t объема ω_t будет увеличиваться в соответствии с формулой (XII.89) (фиг. XII.9, в) или

$$R_t \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{\eta t}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (\text{XII.147})$$

Следовательно, для случая d измерений

$$\omega_t \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} (R_t)^d \sim \left(\frac{\eta t}{\rho} \right)^{d/2} \quad (\text{XII.148})$$

и

$$v_{1,x}(t) \approx \frac{v_{1,x}(0)}{n\omega_t} \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{v_{1,x}(0)}{n(\eta t/\rho)^{d/2}}. \quad (\text{XII.149})$$

Подставляя этот результат в (XII.1) и вычисляя среднее значение, получаем

$$\Gamma(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{n(\eta t/\rho)^{d/2}}. \quad (\text{XII.150})$$

Однако в этом качественном объяснении предполагалось, что частица 1 остается в центре объема ω_t , и мы должны учесть ее собственное диффузионное движение. В этом случае получим формулу

$$\Gamma(t) \sim \frac{1}{n [(D + \eta/\rho) t]^{d/2}}, \quad (\text{XII.151})$$

согласующуюся с результатами (XII.78) и (XII.79).

Этому качественному результату можно придать количественную форму посредством незначительного обобщения метода Ландау—Плачека из разд. 5.1 (который можно применить также к другим подынтегральным функциям Грина—Кубо). Сначала используется следующий прием: пространственно однородная функция $\Gamma(t)$ записывается в виде интеграла с пространственно неоднородной подынтегральной функцией:

$$\Gamma(t) = \frac{m}{k_B T} \int \langle \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; t) \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}'; 0)^{\text{равн}} \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (\text{XII.152})$$

где плотность собственного потока $\hat{\mathbf{j}}_s$ определяется как

$$\hat{\mathbf{j}}_s(\mathbf{r}; t) = \mathbf{v}_1(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t)). \quad (\text{XII.153})$$

Затем отметим, что динамика выделенной частицы 1 характеризуется двумя сохраняющимися величинами:

1) ее локальной плотностью

$$\hat{n}_s(\mathbf{r}; t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t)); \quad (\text{XII.154})$$

2) локальной плотностью импульса $\hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}; t)$ всей среды, определяемой соотношением (VII.115) (лишь суммарный импульс всей системы, включая выделенную частицу, сохраняется); в качестве второй сохраняющейся переменной можно также использовать локальную скорость

$$\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{n} \sum \mathbf{v}_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)) \quad (\text{XII.155})$$

(в линейном приближении изменениями плотности можно пренебречь).

По аналогии с методом Ландау—Плачека будем вычислять среднее по каноническому ансамблю в (XII.152) в два этапа. Сначала выполним частичное усреднение, фиксируя локальную плотность выделенной частицы и поле скорости (или их преобразования Фурье $\hat{n}_{s,q}$ и $\hat{\mathbf{u}}_q$), затем усредним по флуктуациям этих величин. Чтобы не создавать непринципиальных математических осложне-

ний, будем рассматривать большой, но конечный объем Ω . Тогда по аналогии с (XII.128) получим

$$\Gamma(t) = \frac{m}{k_B T} \int \left(\prod_{q < q_0} dn_{s,q} d\mathbf{u}_q \right) \left\{ \prod_{g' < q_0} P(n_{s,q'}) P(\mathbf{u}_{q'}) \times \right. \\ \times \left(\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; 0) e^{-iL_N t} \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}'; 0) \times \right. \\ \left. \left. \times \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \right) \right\}, \quad (\text{XII.156})$$

где мы ограничились значениями волновых чисел q малой величиной q_0 , чтобы обеспечить медленное изменение локально равновесных средних в пространстве. Распределение $\rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\})$ является обобщением распределения (XII.129) и имеет вид

$$\rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) = \frac{\left[\prod_{q < q_0} \delta(n_{s,q} - \hat{n}_{s,q}) \delta(\mathbf{u}_q - \hat{\mathbf{u}}_q) \right] e^{-\beta H_N}}{\int \left[\prod_{g < q_0} \delta(n_{s,q} - \hat{n}_{s,q}) \delta(\mathbf{u}_q - \hat{\mathbf{u}}_q) \right] e^{-\beta H_N} d\mathbf{r} d\mathbf{v}}. \quad (\text{XII.157})$$

Оно описывает локально равновесное состояние с заданными флуктуациями $\{n_{s,q}\}$ и $\{\mathbf{u}_q\}$. Аналогично этому функции $P(n_{s,q})$ и $P(\mathbf{u}_q)$ определяются как очевидное обобщение соотношения (XII.130)¹⁾.

Рассмотрим теперь среднюю плотность собственного потока в локально равновесном состоянии:

$$j_{s,x}^l(\mathbf{r}) = \int \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; 0) \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (\text{XII.158})$$

Можно предположить, что она представима в виде

$$j_{s,x}^l(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}) u_x(\mathbf{r}), \quad (\text{XII.159})$$

где $n_s(\mathbf{r})$ и $u_x(\mathbf{r})$ — обратные преобразования Фурье величин $n_{s,q}$ и $u_{x,q}$ ²⁾. Тогда, используя равенство Парсеваля, имеем

$$\int j_{s,x}^l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} \sum_{q_1 < q_0} n_{s,q_1} u_{x,-q_1}. \quad (\text{XII.160})$$

¹⁾ Записывая (XII.156), мы приняли, что вероятности флуктуаций $\{n_{s,q}, \mathbf{u}_q\}$ независимы, т. е. $P(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) = \prod_{q < q_0} P(n_{s,q}) P(\mathbf{u}_q)$.

²⁾ Более точно, при вычислении интеграла (XII.158) в нем нужно использовать распределение (XII.157), а соотношение (XII.159) требует доказательства. Однако эти, казалось бы, простые вычисления оказываются довольно громоздкими, и в рамках феноменологического подхода можно с самого начала предположить, что соотношение (XII.159) выполняется.

Чтобы вычислить выражение (XII.156), нужно знать, как оператор эволюции $e^{-iL_N t}$ действует на величину

$$\hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; 0) \rho_N^l \equiv j_{s,x}^l(\mathbf{r}) \rho_N^l + (\hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}, 0) - j_{s,x}^l(\mathbf{r})) \rho_N^l. \quad (\text{XII.161})$$

Сделаем предположение, которое было необязательным в оригинальном варианте метода Ландау—Плачека, рассмотренном в разд. 5.1: величина, получаемая при действии оператора $e^{-iL_N t}$ на второе слагаемое в правой части (XII.161), быстро стремится к нулю на масштабе времени порядка $\tau_{\text{рел}}$. Эта важная гипотеза основывается на том факте, что любая неравновесная величина быстро релаксирует к своему локально равновесному значению. Тогда можно записать

$$\begin{aligned} e^{-iL_N t} \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; 0) \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) &\underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} \\ &\underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} e^{-iL_N t} j_{s,x}^l(\mathbf{r}) \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}). \end{aligned} \quad (\text{XII.162})$$

Подставляя (XII.160) и (XII.162) в (XII.156) и используя (XII.157), получаем

$$\begin{aligned} \Gamma(t) &\underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} \frac{m}{k_B T \Omega} \sum_{q_1 < q_0} \int \left(\prod_{q < q_0} dn_{s,q} d\mathbf{u}_q \right) \times \\ &\times \left\{ \left(\prod_{q' < q_0} P(n_{s,q'}) P(\mathbf{u}_{q'}) \right) n_{s,q_1} \mathbf{u}_{x,-q_1} \times \right. \\ &\times \left. \left(\int d\mathbf{r} \int \hat{j}_{s,x}(\mathbf{r}; 0) e^{-iL_N t} \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{XII.163})$$

Оставшиеся вычисления проводятся по стандартной схеме; для описания временной эволюции локально равновесного состояния используется аналогичное (XII.132) соотношение

$$e^{-iL_N t} \rho_N^l(\{n_{s,q}\}, \{\mathbf{u}_q\}) = \rho_N^l(\{n_{s,q}(t)\}, \{\mathbf{u}_q(t)\}), \quad (\text{XII.164})$$

где $\mathbf{u}_q(t)$ и $n_{s,q}(t)$ — решения линеаризованных уравнений гидродинамики [см. (V.62), (V.63) и (V.176)] при заданных начальных значениях $\mathbf{u}_q$ и $n_{s,q}$. Отметим, что основное предположение метода Ландау—Плачека (XII.164) справедливо лишь при малых волновых числах; поэтому в конце вычислений мы должны убедиться, что поведение $\Gamma(t)$ при больших временах и в самом деле опре-

деляется малыми волновыми числами. Используя соотношения (XII.164) и (XII.160), из (XII.163) получаем

$$\Gamma(t) \underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} \frac{m}{k_B T \Omega^2} \sum_{q_1 < q_0} \sum_{q_2 < q_0} \int \left(\prod_{q < q_0} dn_{s, q} d\mathbf{u}_q \right) \times \\ \times \left(\prod_{q' < q_0} P(n_{s, q'}) P(\mathbf{u}_{q'}) \right) n_{s, q_2}(t) u_{x, -q_2}(t) n_{s, q_1}(0) u_{x, -q_1}(0). \quad (\text{XII.165})$$

Теперь в суммах по q_1 и q_2 сохраним лишь члены с $q_1 = -q_2$ (так как возмущения с различными длинами волн независимы) и используем условие нормировки для функций P с $q \neq q_1$. Тогда

$$\Gamma(t) \underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} \frac{m}{k_B T \Omega^2} \sum_{q_1 < q_0} \int dn_{s, q_1} \int P(n_{s, q_1}) P(\mathbf{u}_{q_1}) \times \\ \times n_{s, q_1}(t) u_{x, -q_1}(t) n_{s, -q_1}(0) u_{x, q_1}(0) d\mathbf{u}_{q_1}. \quad (\text{XII.166})$$

Решение уравнения диффузии (V.176) имеет вид

$$n_{s, q_1}(t) = e^{-Dq_1^2 t} n_{s, q_1}. \quad (\text{XII.167})$$

Аналогично этому с помощью разложения (XI.119) поля скорости на поперечную и продольную компоненты из соотношений (V.62) и (V.63) получим, что

$$\mathbf{u}_{x, q_1}(t) = (\mathbf{u}_{\perp, q_1}(t))_x + (\mathbf{u}_{\parallel, q_1}(t))_x, \quad (\text{XII.168})$$

где

$$\mathbf{u}_{\perp, q_1}(t) = \exp\left(\frac{-\eta q_1^2 t}{\rho}\right) \frac{\mathbf{q}_1 \times (\mathbf{u}_{q_1} \times \mathbf{q}_1)}{q_1^2} \quad (\text{XII.169})$$

и

$$\mathbf{u}_{\parallel, q_1}(t) = \cos(c_s q_1 t) \exp(-\Gamma_s q_1^2 t) \frac{\mathbf{q}_1 (\mathbf{u}_{q_1} \cdot \mathbf{q}_1)}{q_1^2}. \quad (\text{XII.170})$$

Подставляя эти результаты в (XII.166) и учитывая, что в случае большого объема возможна замена

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{q_1 < q_0} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{q_1 < q_0} d^d q_1, \quad (\text{XII.171})$$

легко показать, что слагаемое, соответствующее $\mathbf{u}_{\parallel, q_1}$ (звуковым волнам), экспоненциально мало при больших временах [например,

$$\int_0^\infty q^2 \cos(c_s q t) \exp(-\alpha q^2 t) dq \sim \exp(-c_s^2 t / 4\alpha) / t^3] \text{ и, следовательно,}$$

$$\Gamma(t) \approx \frac{m}{(2\pi)^d k_B T} \int_{q_1 < q_0} \exp[-q_1^2 t (D + \eta/\rho)] \alpha_{q_1} d^d q_1, \quad (\text{XII.172})$$

где постоянная α_{q_1} определяется формулой

$$\alpha_{q_1} = \frac{1}{\Omega} \int P(u_{q_1}) \left| u_{x, q_1} - \frac{q_{1, x}(q_1 \cdot u_{q_1})}{q_1^2} \right|^2 du_{q_1} \times \\ \times \int P(n_{s, q_1}) |n_{s, q_1}|^2 dn_{s, q_1}. \quad (\text{XII.173})$$

Входящие в (XII.173) средние значения легко вычислить; можно показать, что

$$\int P(n_{s, q_1}) |n_{s, q_1}|^2 dn_{s, q_1} = \int P(n_{s, q_1}) dn_{s, q_1} = 1, \quad (\text{XII.174})$$

так как $|n_{s, q_1}| = 1$ и

$$\int P(u_{q_1}) \left| u_{x, q_1} - \frac{q_{1, x}(q_1 \cdot u_{q_1})}{q_1^2} \right|^2 du_{q_1} = \\ = \left\langle \left| u_{x, q_1} - \frac{q_{1, x}(q_1 \cdot u_{q_1})}{q_1^2} \right|^2 \right\rangle^{\text{равн}} = \frac{Nk_B T}{m n^2} \left(1 - \frac{q_{1, x}^2}{q_1^2} \right). \quad (\text{XII.175})$$

Следовательно,

$$\alpha_{q_1} = \left(1 - \frac{q_{1, x}^2}{q_1^2} \right) \frac{k_B T}{n m}. \quad (\text{XII.176})$$

После подстановки этого результата в (XII.172) легко выполнить последнее интегрирование по q_1 и получить, что

$$\Gamma(t) \underset{t \gg \tau_{\text{рел}}}{\approx} \frac{(d-1)}{dn} \frac{1}{[4\pi(D + \eta/\rho)t]^{3/2}}, \quad (\text{XII.177})$$

где мы опустили экспоненциально малые члены, соответствующие верхнему пределу $q_1 = q_0$ области интегрирования. Результат (XII.177) согласуется с (XII.151), что закономерно: в приведенных вычислениях наши предыдущие качественные соображения (фиг. XII.9) были трансформированы в количественную форму. Наше достижение состоит в том, что мы получили явное выражение для коэффициентов пропорциональности при функции $t^{-d/2}$. Выражение (XII.177) удовлетворительно согласуется с данными для твердых шаров в промежуточной области [$x \approx 3,0-5,0$, где x определяется в (XII.76)], полученными при помощи численных экспериментов [89]. Тем не менее при высокой плотности ($x \approx 1,6$) функция $\Gamma(t)$ становится отрицательной при больших временах, тогда как выражение (XII.177) всегда положительно. Отсюда следует, что для столь высокой плотности в настоящее время с помощью численных экспериментов невозможно получить асимптотический закон затухания корреляций по закону пропорциональности $t^{-d/2}$.

Отметим также, что степенные законы затухания корреляций типа (XII.177) не впервые появляются в физике. Основываясь на

ранних макроскопических результатах Стокса и Буссинеска, Лоренц получил такой закон (с $D \approx 0$) для корреляций скорости броуновской частицы, учитывая эффекты запаздывания действия сил трения (это аналогично замене (XII.46) на (XII.47)¹⁾). Удивительно то, что это макроскопическое обоснование можно применить также к описанию корреляционных функций микроскопических частиц при больших временах.

6.2. Кинетическое описание «длинных хвостов»²⁾

Несмотря на то что феноменологический метод, используемый в разд. 6.1, позволяет выявить роль гидродинамических мод в медленном затухании подынтегральных функций Грина—Кубо, он не позволяет понять микроскопическую природу этого явления. В данном разделе будет показано, как это явление можно описать с помощью общей кинетической теории, обсуждаемой в ч. В, а также в разд. 1 настоящей главы. В целях упрощения ограничимся случаем трехмерного умеренно плотного газа из твердых шаров и будем следовать работе Дорфмана и Коэна [22]. Обобщение на случай более плотных сред выходит за рамки данной книги.

Отправным пунктом рассматриваемого подхода является то, что микроскопический немарковский оператор столкновений $G_s(\mathbf{v}; \tau)$, который управляет временной эволюцией одночастичной функции распределения [см. (XII.13)], учитывает процессы, которые медленно затухают во времени, что находится в противоречии с сильным предположением (VII.48б).

В неявной форме это свойство уже присутствовало в обсуждении неаналитического характера вириальных разложений коэффициентов переноса в гл. X. В самом деле, разлагая марковский оператор столкновений C_s по степеням n [см. (X.74)], мы обнаружили, что члены порядка n^l , соответствующие кольцевым графам, имеют следующий вид [см. (X.120)]:

$$C_s^{(l) \text{ (кольц)}} \sim \lim_{T_1 \rightarrow \infty} \int_0^{T_1} \frac{d\tau}{\tau^{4-l}} \quad (d=3). \quad (\text{XII.178})$$

Переписывая тождество (XII.23) как

$$C_s = -\lim_{T_1 \rightarrow \infty} \int_0^{T_1} G_s(\mathbf{v}_1; \tau) d\tau, \quad (\text{XII.179})$$

мы видим, что в формальном вириальном разложении

$$G_s = nG_s^{(1)} + n^2G_s^{(2)} + \dots \quad (\text{XII.180})$$

¹⁾ См. работу [68] и цитированную в ней литературу.

²⁾ Этот раздел можно пропустить при первом чтении.

члены, соответствующие кольцевым графам, имеют асимптотику

$$G_s^{(l)}(\mathbf{v}_1; \tau)^{(\text{кольц})} \sim \tau^{l-4} \quad (\text{XII.181})$$

при $\tau \rightarrow \infty$ (если $l > 4$).

Мы показали, что эту трудность для оператора C_s можно обойти с помощью частичного суммирования всех кольцевых графов, в результате которого порождается кольцевой оператор $\delta C_s^{(\text{кольц})}$ [см. (XII.113)]. По аналогии с этим введем функцию

$$\delta G_s(\mathbf{v}_1; \tau)^{(\text{кольц})} = \sum_{l=2}^{\infty} n^l G_s^{(l)}(\mathbf{v}_1; \tau)^{(\text{кольц})}, \quad (\text{XII.182})$$

полагая, что при таком (частичном) суммировании кольцевых вкладов можно избежать расходимостей типа (XII.181). Таким образом, мы полагаем, что временную расходимость в вириальном разложении G_s можно устранить с помощью того же приема, который устраняет расходимости в вириальных разложениях коэффициентов переноса.

Теперь остается выполнить стандартные вычисления, и мы приводим лишь их схематическое описание. Применяя первое равенство из соотношения (XII.23) к кольцевым членам, для преобразования Лапласа $\delta G_s(\mathbf{v}_1; \tau)^{(\text{кольц})}$ получаем

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \delta \tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; i\varepsilon)^{(\text{кольц})} = -\delta C_s^{(\text{кольц})}, \quad (\text{XII.183})$$

где правая часть определяется формулой (X.113). С помощью замены $i\varepsilon \Rightarrow \mathfrak{z}$ легко показать, что аналогичная формула имеет место при любой комплексной величине $\mathfrak{z}$, расположенной в верхней полуплоскости S^+ , а именно ¹⁾:

$$\begin{aligned} \delta \tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z})^{(\text{кольц})} = & -\frac{n}{(2\pi)^3} \int_{k < k_0} d\mathbf{k} \int (0 | t^{(12)} | 0) \times \\ & \times \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \mathfrak{z}) - nC_{s,1}^{(1)} - nC_2^{(1)}} (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) d\mathbf{v}_2. \end{aligned} \quad (\text{XII.184})$$

Мы не приводим подробного вывода этой формулы; интересующийся читатель может легко получить ее, используя методы гл. X и тот факт, что в случае твердых шаров операторы $t^{(12)}$, $C_{s,1}^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$ не зависят от частоты.

Затем вместо обычного вириального разложения по плотности введем следующее приближение:

$$\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z}) = nC_s^{(1)} + \delta \tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \mathfrak{z})^{(\text{кольц})} + \dots, \quad (\text{XII.185})$$

¹⁾ В целях упрощения мы опускаем член, содержащий пропагатор свободных частиц $(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\mathfrak{z})^{-1}$ [см. (X.113)], так как при больших временах им можно пренебречь (см. также примечание на стр. 282).

где использовалось тождество

$$\tilde{G}_s^{(1)}(\mathbf{v}_1; \delta) \equiv C_s^{(1)}, \quad (\text{XII.186})$$

следующее из (X.41)—(X.48). Эти результаты позволяют вычислить преобразование Лапласа $\delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta)$ одночастичной функции распределения. Используя (XII.20), имеем

$$\begin{aligned} \delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta) &= \frac{1}{nC_s^{(1)} + \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)^{(\text{кольц})} + \dots - i\delta} \left(\frac{mv_{1,x}}{k_B T} \right) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) \approx \\ &\approx \left[\frac{1}{nC_s^{(1)} - i\delta} - \frac{1}{nC_s^{(1)} - i\delta} \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)^{(\text{кольц})} \frac{1}{nC_s^{(1)} - i\delta} + \dots \right] \times \\ &\quad \times \left(\frac{mv_{1,x}}{k_B T} \right) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1), \end{aligned} \quad (\text{XII.187})$$

где мы предположили, что при умеренной плотности корреляционным членом $\tilde{D}$ можно пренебречь.

Согласно известной математической теореме¹⁾, асимптотическое поведение корреляционной функции скоростей

$$\Gamma(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} d\delta e^{-i\delta t} \left[\int v_{1,x} \delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta) d\mathbf{v}_1 \right] \quad (\text{XII.188})$$

при больших временах определяется свойствами функции $\delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta)$ при малых δ . Так как функция $v_{1,x}$ и сохраняющаяся собственная функция оператора $C_s^{(1)}$ ортогональны, для малых δ имеем

$$v_{1,x} \delta\tilde{\varphi}_{s,1}(\mathbf{v}_1; \delta) = - \frac{mv_{1,x}}{k_B T} \frac{1}{nC_s^{(1)}} \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)^{(\text{кольц})} \frac{1}{nC_s^{(1)}} v_{1,x} + \mathcal{O}(|\delta|). \quad (\text{XII.189})$$

При обращении преобразования Лапласа члены $\mathcal{O}(|\delta|)$ будут убывать не медленнее, чем t^{-2} ; поэтому ими можно пренебречь, так как мы пытаемся найти члены порядка $t^{-3/2}$. Следовательно, асимптотика $\Gamma(t)$ при больших временах определяется поведением кольцевого оператора (XII.184) при малых δ .

Для решения этой задачи введем разложение, аналогичное (X.140):

$$\delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)^{(\text{кольц})} = \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)_{\text{гидр}}^{(\text{кольц})} + \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)_{\text{негидр}}^{(\text{кольц})}. \quad (\text{XII.190})$$

Здесь выражение

$$\begin{aligned} \delta\tilde{G}_s(\mathbf{v}_1; \delta)_{\text{гидр}}^{(\text{кольц})} \delta\varphi_{s,1} &= \\ &= \frac{n}{8\pi^3} \int_{k < k_0} d\mathbf{k} \int (0 | t^{(12)} | 0) \sum_{\alpha=1}^5 \phi_{s,1}^{-\mathbf{k}}(\mathbf{v}_1) \phi_{\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{v}_2) \times \end{aligned}$$

¹⁾ См., например, [20].

$$\times \frac{1}{\lambda_{s,1}^k + \lambda_{\alpha}^{-k} + i\delta} dv_2 \int \varphi_1^{\text{равн}}(v_1)^{-1} \varphi_1^{\text{равн}}(v_2)^{-1} \phi_{s,1}^k(v_1) \phi_{\alpha}^{-k}(v_2) \times \\ \times (0 | t^{(12)} | 0) \delta \varphi_{s,1}(v_1) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) dv_1 dv_2 \quad (\text{XII.191})$$

описывает те вклады в кольцевой оператор, которые в промежуточном состоянии являются произведениями гидродинамических собственных состояний операторов $C_{s,1}^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$ [см. (X.141)]. Второе слагаемое $\delta \tilde{G}_{s, \text{негидр}}^{(\text{кольц})}$ соответствует вкладам, содержащим в промежуточном состоянии по крайней мере одну быстро релаксирующую моду: этим членам в разложении (X.135) соответствуют слагаемые с $j \neq 1$ и/или $j' \neq 1, \dots, 5$.

Подставляя (XII.189) и (XII.191) в (XII.188) и интегрируя по δ , с помощью элементарной теории вычетов легко показать, что слагаемое $\delta \tilde{G}_{s, \text{негидр}}^{(\text{кольц})}$ приводит к несущественным (т. е. экспоненциально затухающим) вкладам, так как соответствующие собственные значения $\lambda_{s,j}^k$ и/или $\lambda_{j'}^k$ остаются конечными при $k \rightarrow 0$. Следовательно, можно записать

$$\Gamma(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{mn}{8\pi^3 k_B T} \sum_{\alpha=1}^5 \int_{k < k_0} |\mu_k^{\alpha}|^2 \exp[(\lambda_{s,1}^k + \lambda_{\alpha}^{-k})t] dk, \quad (\text{XII.192})$$

где

$$\mu_k^{\alpha} = \int v_{1,x} \frac{1}{nC_s^{(1)}} (0 | t^{(12)} | 0) \phi_{s,1}^k(v_1) \phi_{\alpha}^{-k}(v_2) dv_1 dv_2. \quad (\text{XII.193})$$

Коэффициенты μ_k^{α} вычисляются в приложении Л, где также показано, что в сумме по α из соотношения (XII.192) нужно учитывать лишь слагаемые с $\alpha = 3, 4$, т. е. моды, характеризующие сдвиговую вязкость. С помощью (Л.9), (V.57) и (X.134) получим искомый результат

$$\Gamma(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{1}{8\pi^3 n} \int_{k < k_0} \left(1 - \frac{k_x^2}{k^2}\right) \exp\left[-\left(D^B + \frac{\eta^B}{\rho}\right)k^2 t\right] dk \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \\ \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2}{3n} \frac{1}{[4\pi (D^B + \eta^B/\rho) t]^{3/2}}, \quad (\text{XII.194})$$

который полностью согласуется с результатом феноменологической теории [см. (XII.177)], если в последнем заменить коэффициенты переноса их значениями, полученными из уравнения Больцмана.

6.3. Дополнительные вопросы, ответы и предположения

Несмотря на то что приведенные выше аргументы ни в коей мере не дают строгого доказательства существования «длинных хвостов», полное соответствие результатов, полученных при

помощи двух совершенно различных методов (феноменологического подхода и кинетической теории), убеждают нас в правильности основной идеи, согласно которой медленное затухание подынтегральных функций Грина—Кубо по степенному закону обусловлено распространением флуктуаций гидродинамических переменных на большие расстояния.

Это так называемое приближение *взаимодействующих мод* привело недавно к ряду интересных результатов. Однако, за исключением разъяснения (обсуждавшегося выше) проблемы «длинных хвостов», наблюдавшихся в численных экспериментах, и значительных достижений в описании динамики критических явлений (что выходит за рамки данной книги), большая часть этих результатов представляет академический интерес или является спорной. Поэтому мы ограничимся беглым обзором задач, к которым можно применить метод взаимодействующих мод¹⁾.

Можно сказать, что этот метод используется тогда, когда в нашем распоряжении имеется параметр, связанный со временем или расстоянием, который становится большим. Приведем пять примеров таких задач.

1. *Асимптотическое поведение подынтегральных функций Грина—Кубо, отличающихся от корреляционной функции скоростей.* Эта задача аналогична проблеме, обсуждавшейся в двух предыдущих разделах, и к ней можно применить те же методы. Например, для подынтегральных функций Грина—Кубо, соответствующих коэффициентам теплопроводности [см. (XI.161)] и сдвиговой вязкости [см. (XI.142)], получим

$$R_{J_{Q,x}J_{Q,x}}(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{(k_B T)^2}{3n} \left(\frac{1}{4\pi t} \right)^{3/2} \left[\frac{mC_p T}{(\eta/\rho + \kappa/\rho C_p)^{3/2}} + \frac{mc_s^2}{(2\Gamma_s)^{3/2}} \right] \quad \text{и} \quad \text{(XII.195)}$$

$$R_{J_{xy}J_{xy}}(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{(k_B T)}{15n} \left(\frac{1}{8\pi t} \right)^{3/2} \left[\frac{7}{(\eta/\rho)^{3/2}} + \frac{1}{\Gamma_s^{3/2}} \right]. \quad \text{(XII.196)}$$

Рассматриваемая задача отличается от вычисления корреляционной функции скоростей только тем, что здесь применение метода взаимодействующих мод осложняется вследствие различной симметрии потоков $v_{1,x}$, $\hat{J}_{Q,x}$ и $\hat{J}_{xy}$, а в результате коэффициент теплопроводности выражается через термодинамические характеристики системы (скорость звука и удельную теплоемкость при постоянном давлении).

2. *Поправки к гидродинамическим модам, зависящие от q .* В гл. IV, разд. 7.2, было показано, что в следующих за первым

¹⁾ Подробное изложение и соответствующую литературу см., например, в работе [69].

приближениях метода Чепмена—Энскога поправки к уравнениям гидродинамики имеют более высокий порядок по градиентам [см. (IV.214)]. Например, если q не очень мало, то можно предположить, что уравнение диффузии принимает вид

$$\partial_t n_{s,q}(t) = -q^2 [D + q^2 D' + \dots] n_{s,q}(t), \quad (\text{XII.197})$$

где член, пропорциональный q^4 , соответствует барнетовскому приближению. Вводя преобразование Лапласа, получим эквивалентное предыдущему соотношение

$$\tilde{n}_{s,q}(\omega) = \frac{1}{-i\omega + q^2 [D + q^2 D' + \dots]} n_{s,q}(t=0). \quad (\text{XII.198})$$

Следовательно, частота гидродинамической диффузионной моды [определяемая как полюс функции (XII.198)]

$$\lambda_{s,q} = q^2 [D + q^2 D' + \dots] \quad (\text{XII.199})$$

изменяется по сравнению с ее значением при малых q и поправка имеет порядок q^4 . Этот вывод справедлив в пределе разреженного газа (или в больцмановском пределе), и до недавнего времени считалось, что он справедлив при всех обстоятельствах.

Однако в общем случае (XII.198) нужно заменить соотношением

$$\tilde{n}_{s,q}(\omega) = \frac{1}{-i\omega + q^2 \tilde{D}(q; \omega)}, \quad (\text{XII.200})$$

которое определяет обобщенный коэффициент диффузии $\tilde{D}(q; \omega)$ [см. (XII.107)]. Несмотря на очевидную сложность поведения $\tilde{D}(q; \omega)$, можно по-прежнему определить диффузионную моду, рассматривая решение дисперсионного уравнения

$$\lambda_{s,q} = q^2 \tilde{D}(q; -i\lambda_{s,q}), \quad (\text{XII.201})$$

наиболее близкое к вещественной оси. Из соотношения [см. (XII.100)]

$$\lim_{\substack{q \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}} \tilde{D}(q; \omega) = D \quad (\text{XII.202})$$

сразу следует, что главный член разложения уравнения (XII.201) согласуется с результатом (XII.199) при малых q . Однако равенство (XII.101), записанное с помощью преобразования Лапласа в виде

$$\tilde{D}(0; \omega) = \frac{k_B T}{m} \tilde{\Gamma}(\omega), \quad (\text{XII.203})$$

заставляет нас усомниться в правильности введения барнетовской поправки в соотношение (XII.199). В самом деле, известно ¹⁾,

¹⁾ См., например, [20].

что функция с асимптотикой вида $t^{-3/2}$ при $t \rightarrow \infty$ имеет в преобразовании Лапласа особенность вида $(i\omega)^{1/2}$ в окрестности точки $\omega = 0$. Следовательно,

$$\tilde{\Gamma}(\omega) - \tilde{\Gamma}(0) \underset{\omega \rightarrow 0}{\sim} (i\omega)^{1/2} \quad (\text{XII.204})$$

и

$$\tilde{D}(0, \omega) - D \underset{\omega \rightarrow 0}{\sim} (i\omega)^{1/2}. \quad (\text{XII.205})$$

В действительности ситуация оказывается еще более сложной! При $q \neq 0$ становится возможным взаимодействие между звуковыми модами, и вследствие этого при q и ω , стремящихся к нулю (при условии $\omega \sim q^2$),

$$D(q; \omega) - D \underset{\omega \sim q^2 \rightarrow 0}{\sim} \omega^{1/4} \sim q^{1/2}. \quad (\text{XII.206})$$

вместо зависимости $\sim q^2$, как следует из (XII.199). Подставляя полученный результат в (XII.201), приходим к соотношению

$$\lambda_{s,q} = q^2 [D + q^{1/2} D'' + \dots], \quad (\text{XII.207})$$

которое показывает, что барнетовская поправка меньше, чем член, соответствующий эффектам взаимодействующих мод¹⁾. Этот теоретический вывод не был подтвержден до настоящего времени экспериментальными данными.

3. *Существование коэффициентов переноса в двумерных системах*²⁾. При рассмотрении двумерных систем (за исключением модели Лоренца, см. гл. X, разд. 4 и 5.3) возникает серьезная трудность: так как $\Gamma(t) \sim t^{-1}$, мы находим, что

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \Gamma(t) dt = \infty. \quad (\text{XII.208})$$

Таким образом, вычисление $\Gamma(t)$, базирующееся на предположении, что диффузионная мода существует, приводит к противоречию с конечным результатом, согласно которому коэффициент диффузии не существует.

Решение этого парадокса в настоящее время не является очевидным. Весьма приблизительные, но непротиворечивые аргументы приводят к предположению, что в случае двумерной системы коэффициенты переноса необходимо заменить *коэффициентами, зависящими от времени* и растущими пропорционально $\sqrt{\ln t}$ (например, вместо D вводится $D(t) \sim \sqrt{\ln t}$ при $t \rightarrow \infty$). В самом

¹⁾ За исключением, конечно, предельного случая разреженного газа, когда $n \rightarrow 0$.

²⁾ См. также гл. X, разд. 5.3.

деле, вследствие такой дополнительной зависимости от времени аргумента экспоненциальной функции в соотношении (XII.172) получим

$$\Gamma(t) \sim \int_{q_1 < q_0} q_1 \exp(-\alpha q_1^2 t \sqrt{\ln t}) dq_1 \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{t \sqrt{\ln t}} \quad (\text{XII.209})$$

(где α — некоторая постоянная), откуда соответственно следует, что

$$D(t) \equiv \frac{k_B T}{m} \int_0^t \Gamma(t') dt' \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\ln t}. \quad (\text{XII.210})$$

Исследование этой важной, но представляющей, по-видимому, лишь академический интерес проблемы во многих отношениях остается незавершенным до настоящего времени.

4. *Коэффициенты переноса в вандерваальсовом газе.* Если известны равновесные характеристики (трехмерной) системы частиц, взаимодействие между которыми описывается потенциалом с конечным радиусом действия

$$V(r) = V^S(r), \quad (\text{XII.211})$$

то эти же характеристики можно вычислить точно при добавлении к взаимодействиям слабых далекодействующих сил притяжения, т. е. для потенциала

$$V(r) = V^S(r) + \gamma^3 V^L(\gamma r) \quad (\text{XII.212})$$

в предельном случае $\gamma \rightarrow 0$ ¹⁾. В частности, если $V^S(r)$ — потенциал твердых шаров, то рассматриваемая модель приводит к уравнению состояния Ван дер Ваальса [см. (VI.74)], которое хорошо согласуется с экспериментальными данными для большей части реальных систем.

Поэтому исследование динамических свойств рассматриваемой модели представляет значительный интерес. В данном случае влияние взаимодействующих мод будет существенным, так как при $\gamma \rightarrow 0$ слабые ($\sim \gamma^4$) силы притяжения проявляются на больших расстояниях; следовательно, их влияние будет ощущаться лишь по истечении большого промежутка времени (порядка γ^{-2}) и снова нужно рассматривать гидродинамические моды. Можно вычислить главные члены (порядка γ) поправок к коэффициентам переноса; например, для коэффициента сдвиговой вязкости получим

$$\eta = \eta^S + \gamma \eta^{(1)} + \dots, \quad (\text{XII.213})$$

где η^S — коэффициент, связанный с взаимодействием V^S , а поправка $\eta^{(1)}$ обусловлена взаимодействием мод, которое аналогично

¹⁾ См., например, работу [56] и цитируемую в ней литературу

взаимодействиям, приводящим к результату (XII.196). Однако в противоположность статическому случаю применение этой теории к реальным системам приводит к весьма незначительным поправкам.

5. *Динамика критических явлений*¹⁾. При подходе к критической точке в равновесных характеристиках появляются расхождимости; например, на критической изохоре удельная теплоемкость C_p изменяется приблизительно как $(T - T_c)^{-4/3}$, где T_c — критическая температура. Из соотношения (XII.195) следует, что в этом случае весьма существенным становится «длинный хвост» функции $R_{J_{Q,x}J_{Q,x}}(t)$; в самом деле [см. формулу Грина—Кубо (XI.160)], этот асимптотический эффект дает основной вклад в коэффициент теплопроводности! Здесь снова возникает проблема непротиворечивости, уже встречавшаяся при рассмотрении двумерной системы (задача 3): в коэффициентах асимптотических формул для «длинных хвостов» [см. (XII.195) и (XII.196)] снова появляются расходящиеся коэффициенты переноса. Эта проблема еще более осложняется тем, что в окрестности критической точки радиус равновесных корреляций стремится к бесконечности и, следовательно, термодинамические постоянные становятся функциями, зависящими от волнового числа [например, вместо C_p нужно рассматривать $C_p(q)$]. Примечательно то, что, несмотря на эти трудности, исследование динамики критических явлений при помощи метода взаимодействующих мод привело к замечательным успехам.

¹⁾ См. [78] и [51]. Последние работы по динамике критических явлений см. в [42].

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ ОПЕРАТОРА ФОККЕРА—ПЛАНКА

А.1. Однородный оператор Фоккера—Планка

Рассмотрим задачу на собственные значения (II.84). Для простоты проанализируем одномерный случай и будем писать v вместо v_x . Тогда уравнение примет вид ¹⁾

$$\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial v} + v \right) \psi_n^0(v) = \Lambda_n^0 \psi_n^0(v). \quad (\text{A.1})$$

Введем безразмерные переменные

$$u = \frac{v}{\sqrt{2k_B T/M}}, \quad \mu_n^0 = \frac{M}{\zeta_{\mathfrak{B}}} \Lambda_n^0 \quad (\text{A.2})$$

и $\psi_n^0(v)$ запишем как

$$\psi_n^0(v) = e^{-u^2} H_n(u). \quad (\text{A.3})$$

Тогда мы приходим к так называемому каноническому уравнению для полиномов Эрмита ²⁾

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} - 2\mu_n^0 \right) H_n(u) = 0. \quad (\text{A.4})$$

Собственные значения в (A.4) равны

$$\mu_n^0 = -n \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{A.5})$$

а первые полиномы Эрмита имеют вид

$$\begin{aligned} H_0(u) &= 1, \\ H_1(u) &= 2u, \\ H_2(u) &= 4u^2 - 2. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

¹⁾ Обобщение на трехмерный случай очевидно, так как переменные v_x, v_y, v_z в (II.84) разделяются.

²⁾ См., например, Деннери и Крживицки [19].

Таким образом, имеем, следующие решения уравнения (А.1):

$$\Lambda_n^0 = -\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} n \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{А.7})$$

$$\psi_n^0(v) \approx \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B T}\right) H_n\left(\frac{v}{\sqrt{2k_B T/M}}\right). \quad (\text{А.8})$$

Собственные функции (А.8) взаимно ортогональны в соответствии с определением скалярного произведения (II.65). Если мы затем наложим на них условие нормировки

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1, \quad (\text{А.9})$$

которое определяет коэффициент пропорциональности в (А.8), то, как можно проверить по любому учебнику, в котором рассматриваются задачи на собственные значения, наше решение примет вид

$$\psi_n^0(v) = \frac{1}{\sqrt{n! 2^n 2\pi k_B T/M}} \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B T}\right) H_n\left(\frac{v}{\sqrt{2k_B T/M}}\right). \quad (\text{А.10})$$

В частности, имеем $\psi_0^0(v) = \varphi_1^{\text{равн}}(v)$, как и было найдено в гл. II.

Кроме того, для любой гладкой функции $f(v)$ с конечной нормой $\langle f | f \rangle$ может быть доказана справедливость следующей теоремы разложения:

$$f(v) = \sum_n \psi_n^0(v) \langle \psi_n^0 | f \rangle. \quad (\text{А.11})$$

А.2. Неоднородный оператор Фоккера—Планка

Рассмотрим теперь задачу на правосторонние собственные значения (II.67). В одномерном случае с переменными

$$u = \frac{v}{\sqrt{2k_B T/M}}, \quad k = \frac{q \sqrt{Mk_B T/2}}{\zeta_{\mathfrak{B}}}, \quad \mu_n^k = \frac{M}{\zeta_{\mathfrak{B}}} \Lambda_n^q \quad (\text{А.12})$$

уравнение (II.67) принимает вид

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial u^2} - (2u + 4ik) \frac{\partial}{\partial u} - 2(\mu_n^k + 2k^2) \right] H_n^k(u) = 0. \quad (\text{А.13})$$

С помощью подстановки

$$\psi_n^q(v) \equiv \exp[-(u + ik^2)] H_n^k(u), \quad (\text{А.14})$$

вводя комплексную переменную

$$\mathfrak{z} = u + 2ik, \quad (\text{А.15})$$

мы вновь приходим к каноническому уравнению для полиномов Эрмита

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \mathfrak{z}^2} - 2\mathfrak{z} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{z}} - 2(\mu_n^k + 2k^2) \right] H_n^k(\mathfrak{z} - 2ik) = 0, \quad (\text{А.16})$$

откуда следует, что

$$\mu_n^k = -n - 2k^2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{А.17})$$

$$H_n^k(u) = H_n(u + 2ik). \quad (\text{А.18})$$

В этом случае собственные значения Λ_n^q и правосторонние собственные функции ψ_n^q примут вид

$$\Lambda_n^q = -\frac{n\zeta\mathfrak{B}}{M} - \frac{q^2 k_B T}{\zeta\mathfrak{B}}, \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} \psi_n^q(v) = & \frac{\exp(q^2 M k_B T / 2\zeta^2 \mathfrak{B})}{\sqrt{n! 2^n 2\pi k_B T / M}} \exp\left\{ \frac{-M [v + (iqk_B T / \zeta \mathfrak{B})]^2}{2k_B T} \right\} \times \\ & \times H_n \left[\frac{v + (2iqk_B T / \zeta \mathfrak{B})}{\sqrt{2k_B T / M}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Конечно, при $q \rightarrow 0$ (A.19) и (A.20) переходят в (A.7) и (A.10).

Собственные функции нормируются таким образом, чтобы вместе с левосторонними функциями $\bar{\psi}_n^q(v)$, подчиняющимся (II.74), они удовлетворяли условию ортогональности (II.77). В этом можно убедиться, записывая в явном виде

$$\langle \bar{\psi}_n^q | \psi_n^q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_1^{\text{правн}}(v)^{-1} [\psi_n^q(v)]^2 dv \quad (\text{A.21})$$

(в правой части этого уравнения стоят не комплексно сопряженные величины) и производя замену переменной $v \Rightarrow v' = v + (2iqk_B T / \zeta \mathfrak{B})$. Тогда правая часть становится в точности равна величине $\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle$, которая равна 1 в соответствии с (A.9).

Читатель, интересующийся математикой, может спросить, какова область справедливости разложения по собственным функциям (II.76). Хотя в общем случае ответ на этот вопрос неизвестен, справедливость теоремы о разложении установлена для специального класса функций, включающего также случаи, представляющие интерес с точки зрения физики. Доказательство начинается с теоремы¹⁾, относящейся к комплексной функции $\varphi(\mathfrak{z})$, которая имеет следующие свойства.

1. Функция аналитична в интервале $|\operatorname{Im} \mathfrak{z}| < a$.

2. Функция удовлетворяет неравенству

$$|\varphi(x + iy)| \leq A \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \exp[-|x|(a^2 - y^2)^{1/2}] \quad (\text{A.22})$$

для $-\infty < x < +\infty$, $-a < y < a$, где A — ограниченная постоянная.

Теорема утверждает, что ряд

$$\varphi(\mathfrak{z}) = \sum_n c_n H_n(\mathfrak{z}) \exp(-\mathfrak{z}^2) \quad (\text{A.23})$$

при

$$c_n = \frac{1}{n! 2^n \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u) H_n(u) du \quad (\text{A.24})$$

сходится абсолютно и равномерно для всех точек интервала $|\operatorname{Im} \mathfrak{z}| \leq a$.

Предположим теперь, что функция $f(\mathfrak{z})$ удовлетворяет условиям 1, 2 с $a > > 4k$. Тогда функция

$$\varphi(\mathfrak{z}) \equiv f(\mathfrak{z} - 2ik) \exp(-2ik\mathfrak{z}) \quad (\text{A.25})$$

¹⁾ Хилле [46].

подчиняется условиям теоремы в интервале шириной $a' > 2k$, расположенном вдоль вещественной оси.

Аналитичность подынтегрального выражения в (А.24) позволяет нам заменить переменные интегрирования:

$$u \Rightarrow u' = u - 2ik. \quad (\text{А.26})$$

Тогда с помощью (А.25) получим

$$c_n = \frac{\exp(3k^2)}{n!2^n \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(u'^2) H_n(u' + 2ik) \exp[-(u' + ik)^2] f(u') du'. \quad (\text{А.27})$$

Кроме того, теорема Хилле позволяет нам применить разложение (А.23) при $\delta = u + 2ik$. Используя затем (А.25), получаем

$$f(u) \exp(-2iku + 4k^2) = \sum_n c_n H_n(u + 2ik) \exp[-(u + 2ik)^2]. \quad (\text{А.28})$$

Комбинируя (А.27), (А.28), мы видим, что разложение

$$f(u) = \sum_n H_n(u + 2ik) \exp[-(u + ik)^2] \frac{\exp(2k^2)}{n!2^n \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(u'^2) H_n(u' + 2ik) \times \\ \times \exp[-(u' + ik)^2] f(u') du' \quad (\text{А.29})$$

сходится равномерно и абсолютно для вещественного u . Это утверждение является точной теоремой о разложении (II.76), (II.79) по собственным функциям, выраженным через безразмерные параметры (А.12). Ограничение, налагаемое (А.22), не является сильным с точки зрения физики. В большинстве приложений функция $f(u)$ может быть представлена в виде

$$f(u) = \sum_{n=1}^m a_n u^n \exp(-u^2) \quad (m, a_n \text{ конечны}), \quad (\text{А.30})$$

который очевидным образом удовлетворяет (А.22).

А.3. Некоторые приложения

Рассмотрение, проведенное в предыдущих разделах, позволяет нам строго обосновать приводящие к уравнению диффузии эвристические аргументы, представленные в основном тексте книги. С помощью выражений (А.19), (А.20) для собственных значений и собственных функций неоднородного уравнения Фоккера — Планка легко найти гидродинамический предел в (II.82) и из (II.83) быстро получить диффузионное уравнение для плотности $n_{\mathfrak{B}, q} = \langle \Phi_1^{\text{равн}} | f_q(t) \rangle$. Единственным ограничением является то, что начальное распределение $f_q(\mathbf{v}; 0)$ должно быть существенно регулярным, чтобы оно допускало разложение (А.29).

Второе приложение дает решение неоднородного уравнения Фоккера — Планка в слабом внешнем поле. Этот пример весьма поучителен, так как ясно подчеркивает важность предельных процедур для вывода макроскопических законов. Рассмотрим систему, в которой $\mathfrak{B}$ -частица находится в равновесном состоянии в момент $t \leq 0$

$$f_1(x, v; t \leq 0) = n_{\mathfrak{B}} \Phi_1^{\text{равн}}(v) \quad (\text{А.31})$$

(мы продолжаем рассматривать одномерный случай). В момент $t = 0$ включим слабый внешний потенциал $U(x)$ и предположим, что для всех $t > 0$ отклонение функции $f_1(x, v; t)$ от ее равновесного значения

$$\delta f_1(x, v; t) \equiv f_1(x, v; t) - n\mathfrak{B}\varphi_1^{\text{равн}}(v) \quad (\text{A.32})$$

остается малым. Если ограничиться первым порядком по этому отклонению, Фурье-преобразование δf_1 подчиняется линеаризованному уравнению Фоккера — Планка

$$\partial_t \delta f_q + iqv \delta f_q - \frac{iqn\mathfrak{B}}{M} U_q \frac{\partial \varphi_1^{\text{равн}}}{\partial v} = \frac{\zeta\mathfrak{B}}{M} O \delta f_q, \quad (\text{A.33})$$

где через U_q обозначен фурье-образ $U(x)$.

Подставляя разложения

$$\frac{\partial \varphi_1^{\text{равн}}}{\partial v} = \sum_n a_n^q \psi_n^q(v) \quad (\text{A.34})$$

и

$$\delta f_q(v; t) = \sum_n c_n^q \psi_n^q(v) \quad (\text{A.35})$$

в (A.33), легко убедиться, что

$$c_n^q(t) = \frac{iqn\mathfrak{B}U_q}{M} \frac{[1 - \exp(-\Lambda_n^q | t)]}{|\Lambda_n^q|} a_n^q. \quad (\text{A.36})$$

Для малых q величина a_n^q вычисляется непосредственно. Из (II.79) и (A.20) имеем

$$\begin{aligned} a_n^q = & - \frac{M \exp(q^2 M k_B T / 2 \zeta^2 \mathfrak{B})}{k_B T \sqrt{n! 2^n 2\pi k_B T / M}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n \left[\frac{v + (2iqk_B T / \zeta \mathfrak{B})}{\sqrt{2k_B T / M}} \right] \times \\ & \times v \exp \left\{ \frac{-M [v + (iqk_B T / \zeta \mathfrak{B})]^2}{2k_B T} \right\} dv = - \left(\frac{2M}{\pi n! 2^n k_B T} \right)^{1/2} \times \\ & \times \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left(u - \frac{iq \sqrt{2Mk_B T}}{\zeta \mathfrak{B}} \right) \left(1 + \frac{iqu \sqrt{2Mk_B T}}{\zeta \mathfrak{B}} \right) H_n(u) \exp(-u^2) du \right] + O(q^2). \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Из (A.6) вытекает, что оно эквивалентно

$$\begin{aligned} a_n^q = & - \frac{1}{\sqrt{\pi n! 2^n}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2k_B T / M}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(u) H_1(u) \exp(-u^2) du - \right. \\ & \left. - \frac{iqM}{\zeta \mathfrak{B}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(u) \left[H_0(u) - \frac{H_2(u)}{2} \right] \exp(-u^2) du \right\} + O(q^2), \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

а из свойств ортогональности полиномов Эрмита приходим к

$$a_n^q = -\frac{1}{\sqrt{k_B T/M}} \delta_{n,1} + \frac{iqM}{\zeta_{\mathfrak{B}}} [\delta_{n,0} - \sqrt{2} \delta_{n,2}] + \mathcal{O}(q^2). \quad (\text{A.39})$$

Учитывая явный вид (А.19) для собственных значений Λ_n^q и ограничиваясь членами порядка q , мы видим, что существенны лишь два коэффициента c_n^q :

$$c_0^q(t) = -\frac{n_{\mathfrak{B}} U_q}{k_B T} \left[1 - \exp\left(\frac{-q^2 k_B T t}{\zeta_{\mathfrak{B}}}\right) \right] + \mathcal{O}(q^2), \quad (\text{A.40a})$$

$$c_1^q(t) = -\frac{iqn_{\mathfrak{B}} U}{\zeta_{\mathfrak{B}}} \left(\frac{M}{k_B T}\right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\zeta_{\mathfrak{B}}}{M} + \frac{q^2 k_B T}{\zeta_{\mathfrak{B}}}\right) t\right] \right\} + \mathcal{O}(q^3), \quad (\text{A.40б})$$

$$c_n^q(t) = \mathcal{O}(q^2) \quad (n \geq 2). \quad (\text{A.40в})$$

Конечно, в этих уравнениях мы не можем разложить по множителям q , которые входят в комбинацию $(q^2 t)$, так как нас интересуют коэффициенты $c_n^q(t)$ в пределе больших времен $t \rightarrow \infty$. Этот предел может быть получен двумя путями.

1. Устремим вначале $t \rightarrow \infty$, а затем положим $q \rightarrow 0$. Это означает, что система имела время для подстройки под внешнюю силу, даже если эта сила достаточно далекодействующая. Поэтому мы ожидаем, что система достигнет равновесного состояния во внешнем поле. Это и происходит в действительности. Получим

$$\lim_{q \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} c_0^q(t) = \lim_{q \rightarrow 0} \left(-\frac{n_{\mathfrak{B}} U_q}{k_B T} \right), \quad (\text{A.41})$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} c_n^q(t) = 0 \quad (n > 0). \quad (\text{A.42})$$

Таким образом, в теории, линейной по внешней силе, соотношение (А.41) дает поправку первого порядка к равновесному распределению Максвелла.

2. Устремим теперь сначала $q \rightarrow 0$ и затем $t \rightarrow \infty$. В этом пределе система не имеет достаточно времени для достижения равновесного состояния и не реагирует на действие внешнего потенциала

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{q \rightarrow 0} c_n^q(t) = 0 \quad (\text{для всех } n \geq 0). \quad (\text{A.43})$$

На первый взгляд такой результат может показаться удивительным, так как мы ожидали, что система попытается (напрасно) приспособиться к внешнему потенциалу, который должен привести к ненулевому току. То, что это в действительности так, можно проверить, если вместо рассмотрения самой функции распределения δf_q взять отношение среднего тока к внешней силе (что равно проводимости на величину заряда, который мы положим здесь равным единице). В соответствии с выражением (II.55), которое было выведено ранее для случая строго постоянной силы, найдем

$$\sigma_e = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\int v f_q dv}{(-iqU_q)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{c_1^q(t)}{(-iqU_q)} \left(\frac{k_B T}{M}\right)^{1/2} = \frac{n_{\mathfrak{B}}}{\zeta_{\mathfrak{B}}}. \quad (\text{A.44})$$

Б. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛА СТОЛКНОВЕНИЙ b_{11}

Из соотношений (V.6), (V.7), (V.34) и (V.142) следует, что

$$b_{11} = \frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^5 \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times \exp \left[-\frac{m(v^2 + v_1^2)}{2k_B T} \right] [v'_x v'_y + v'_{1,x} v'_{1,y} - v_x v_y - v_{1,x} v_{1,y}]^2 d\Omega. \quad (\text{Б.1})$$

Введем координаты $\mathbf{V}_G = (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1)/2$ и $\mathbf{g} = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v})$ (якобиан этого преобразования равен единице) и затем перейдем к безразмерным переменным

$$\bar{\mathbf{P}} = \mathbf{V}_G \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad \bar{\mathbf{P}} = \frac{\mathbf{g}}{2} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2}. \quad (\text{Б.2})$$

Интегрирование по $\bar{\mathbf{P}}$ сводится к интегралу Гаусса, вычисляя который, получим

$$b_{11} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int d\bar{\mathbf{p}} \int \sigma(\chi; g) \bar{\mathbf{p}} \times \\ \times \exp(-\bar{p}^2) [\bar{p}_x'^2 \bar{p}_y'^2 - 2\bar{p}_x \bar{p}_y \bar{p}_x' \bar{p}_y' + \bar{p}_x^2 \bar{p}_y^2] d\Omega. \quad (\text{Б.3})$$

Симметрия подынтегральной функции по отношению к замене $\bar{\mathbf{p}} \Leftrightarrow \bar{\mathbf{p}}'$ позволяет переписать это выражение в виде

$$b_{11} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi^{3/2}} \int d\bar{\mathbf{p}} \int \sigma(\chi, g) \bar{\mathbf{p}} \exp(-\bar{p}^2) [\bar{p}_x^2 \bar{p}_y^2 - \bar{p}_x' \bar{p}_y' \bar{p}_x \bar{p}_y] d\Omega. \quad (\text{Б.4})$$

Теперь рассмотрим интеграл

$$I_{xy} = \int \sigma(\chi; g) [\bar{p}_x \bar{p}_y - \bar{p}_x' \bar{p}_y'] d\Omega, \quad (\text{Б.5a})$$

или, согласно (IV.34),

$$I_{xy} = \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} (\bar{p}_x \bar{p}_y - \bar{p}_x' \bar{p}_y') d\Phi. \quad (\text{Б.5б})$$

Это выражение является xy -компонентой тензора $\mathbf{I}$ вида

$$\mathbf{I} = \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} (\bar{\mathbf{p}}\bar{\mathbf{p}} - \bar{\mathbf{p}}'\bar{\mathbf{p}}') d\Phi. \quad (\text{Б.6})$$

Из соображений симметрии тензор $\mathbf{I}$ должен иметь вид

$$\mathbf{I} = \alpha(\bar{p}) \bar{\mathbf{p}}\bar{\mathbf{p}} + \beta(\bar{p}) \mathbf{U}, \quad (\text{Б.7})$$

где α и β — скалярные функции переменной $\bar{p}$. Рассматривая свертку обеих частей равенства (Б.7), получим

$$\frac{1}{\bar{p}^2} \text{Tr } \mathbf{I} = \alpha + \frac{3\beta}{\bar{p}^2} = \frac{1}{\bar{p}^2} \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} (\bar{p}^2 - \bar{p}'^2) d\Phi. \quad (\text{Б.8})$$

Интеграл в правой части этого соотношения равен нулю вследствие сохранения энергии при столкновениях, откуда следует, что

$$3\beta = -\alpha \bar{p}^2. \quad (\text{Б.9})$$

Умножая (Б.7) скалярно на $\bar{\mathbf{p}}$ справа и слева, получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{p}^4} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{p}) &= \alpha + \frac{\beta}{\bar{p}^2} = \frac{1}{\bar{p}^4} \int_0^\infty b \, db \int_0^{2\pi} (\bar{p}^4 - (\bar{\mathbf{p}} \cdot \bar{\mathbf{p}}')^2) d\Phi = \\ &= \int_0^\infty b \, db \int_0^{2\pi} (1 - \cos^2 \chi) d\Phi. \end{aligned} \quad (\text{Б.10})$$

Здесь использовалось определение угла рассеяния χ . Согласно (Б.9) и (Б.10),

$$\alpha = 3\pi \int_0^\infty (1 - \cos^2 \chi) b \, db, \quad (\text{Б.11})$$

а из (Б.7) и (Б.5а) находим, что

$$I_{xy} = 3\pi \bar{p}_x \bar{p}_y \int_0^\infty (1 - \cos^2 \chi) b \, db. \quad (\text{Б.12})$$

Подставляя этот результат в (Б.4) и выполняя интегрирование по угловым переменным, характеризующим направление вектора $\bar{\mathbf{p}}$, получим искомое выражение

$$b_{11} = \frac{4\sqrt{\pi}}{5} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \int_0^\infty \bar{p}^7 e^{-\bar{p}^2} d\bar{p} \left[\int_0^{2\pi} (1 - \cos^2 \chi) b \, db \right], \quad (\text{Б.13})$$

которое полностью согласуется с формулами (V.146)—(V.148). Остальные интегралы b_{ij} вычисляются точно так же.

В. ФОРМУЛА САЗЕРЛЕНДА

Согласно (IV.256) и (IV.27), угол рассеяния равен

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^\infty \frac{dr}{r^2 [1 - (b/r)^2 - V(r)/(k_B T \bar{p}^2)]^{1/2}}, \quad (\text{В.1})$$

где $V(r)$ определяется в (V.164). Рассмотрим два случая.

1. $b > a$. Тогда в одынтегральном выражении можно положить $V(r) = -\varepsilon V^A(r)$.

Если $\varepsilon = 0$, то $r_{\min} = b$ и $\chi = 0$. При малых ε имеем

$$\chi \sim \varepsilon \quad (b > a), \quad (\text{В.2})$$

и, согласно (V.148), величина интеграла $\phi^{(1)}(\bar{p})$ будет порядка ε^2 , которым мы пренебрегаем.

2. $b < a$. Тогда $r_{\min} = a$ и, вводя переменную $u = b/r$, получим выражение

$$\chi = \pi - 2 \int_0^{b/a} \frac{du}{\left[1 - u^2 + \frac{\varepsilon V^A(b/u)}{k_B T \bar{p}^2} \right]^{1/2}}, \quad (\text{В.3})$$

которое можно представить в виде разложения по ε ; ограничиваясь членами первого порядка, имеем

$$\chi = \chi^S + \delta\chi. \quad (\text{B.4})$$

Здесь χ^S — результат, соответствующий твердым шарам, и

$$\delta\chi = \frac{\varepsilon}{(k_B T \bar{p}^2)} I(a; b), \quad (\text{B.5})$$

где интеграл

$$I(a; b) = \int_0^{b/a} \frac{V^A(b/u)}{(1-u^2)^{1/2}} du \quad (\text{B.6})$$

в общем случае должен вычисляться при помощи численного интегрирования. Подставляя (B.6) в (V.148), в первом приближении по ε получим

$$\phi^{(l)}(\bar{p}) = \phi^{(l)S}(\bar{p}) \left[1 + \frac{\varepsilon}{k_B T \bar{p}^2} I^{(l)}(a) \right], \quad (\text{B.7})$$

где безразмерная величина $I^{(l)}(a)$ определяется выражением

$$I^{(l)}(a) = \frac{l \int_0^a \cos^{l-1}[\chi^S(b)] \sin[\chi^S(b)] I(a; b) b db}{\int_0^a \{1 - \cos^l[\chi^S(b)]\} b db}. \quad (\text{B.8})$$

Представляя (V.147) в виде разложения

$$\Omega^{(l)}(r) = \Omega^{(l)S}(r) + \delta\Omega^{(l)}(r), \quad (\text{B.9})$$

получаем

$$\frac{\delta\Omega^{(l)}(r)}{\Omega^{(l)}(r)} = \frac{\varepsilon}{k_B T} r I^{(l)}(a). \quad (\text{B.10})$$

Отсюда сразу следует равенство (V.165), в котором $i^{(2)} = 2I^{(2)}(a)$.

Г. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ УРАВНЕНИЯ ЭНСКОГА

Рассмотрим решение задачи на собственные значения (IV.54) и (IV.55). Вследствие (IV.46) и равенства $C|\phi_\alpha^0\rangle = 0$ эта задача сводится к уравнению

$$(v_x + C^{E(1)})|\phi_\alpha^E\rangle = \lambda_\alpha^{E(1)}|\phi_\alpha^{E'}\rangle, \quad (\text{Г.1})$$

где $\lambda_\alpha^{E(1)} = \lambda_\alpha^{-E}/(-iq)$. Нетривиальные решения этого уравнения соответствуют корням секулярного уравнения

$$\| \langle \phi_{\beta'}^0 | (v_x + C^{E(1)}) | \phi_\alpha^0 \rangle - \lambda_\alpha^{E(1)} \delta_{\beta', \alpha'} \| = 0. \quad (\text{Г.2})$$

Матричные элементы v_x даются формулами (V.82), однако вычисление матричных элементов $C^{E(1)}$ оказывается более сложной задачей. Из соображений сим-

метрии отличными от нуля могут быть только элементы с $(\beta', \alpha') = (1, 2), (2, 1), (2, 5), (5, 2)$. Однако оператор Энскога сохраняет число частиц (во всех порядках по $q!$), и, следовательно,

$$\langle \phi_1^0 | C^{E(1)} | \phi_2^0 \rangle = 0. \quad (\Gamma.3)$$

Рассматривая затем $\langle \phi_2^0 | C^{E(1)} | \phi_1^0 \rangle$, имеем

$$\langle \phi_2^0 | C^{E(1)} | \phi_1^0 \rangle = - \left(2nY^E(n) + n^2 \frac{\partial Y^E}{\partial n} \right) a \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2} j, \quad (\Gamma.4)$$

где

$$j = \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \int \epsilon_x v_x \phi_1^{\text{равн}}(v) \phi_1^{\text{равн}}(v_1) d^2 \mu. \quad (\Gamma.5)$$

В приложении Д показано, что

$$\int \epsilon_x d^2 \mu = \frac{2\pi}{3} a (v_{1,x} - v_x), \quad (\Gamma.6)$$

и, вычисляя оставшиеся интегралы Гаусса, получим

$$j = - \frac{2\pi}{3} a^2 \left(\frac{k_B T}{m} \right). \quad (\Gamma.7)$$

Используя (VI.34), имеем

$$\langle \phi_2^0 | (v_x + C^{E(1)}) | \phi_1^0 \rangle = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \left[\frac{m}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \right]. \quad (\Gamma.8)$$

Аналогичные вычисления, которые предлагаются читателю в качестве упражнения, приводят к результату

$$\langle \phi_2^0 | (v_x + C^{E(1)}) | \phi_5^0 \rangle = \langle \phi_5^0 | (v_x + C^{E(1)}) | \phi_2^0 \rangle = \left(\frac{2k_B T}{3m} \right)^{1/2} \frac{1}{nk_B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho. \quad (\Gamma.9)$$

Подставляя эти выражения в (Г.2), найдем собственные значения

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2}^{E(1)} &= \pm c_S, \\ \lambda_{3,4,5}^{E(1)} &= 0, \end{aligned} \quad (\Gamma.10)$$

где c_S определяется формулой (V.58), в которой p — давление в системе твердых шаров $C_v = 3k_B/m$ (так как потенциальная энергия для твердых шаров равна нулю) и C_p — удельная теплоемкость твердых шаров при постоянном давлении, которую можно вычислить, используя (V.56).

Собственные функции $|\phi_\alpha^E\rangle$ определяются как решения уравнения (Г.1) и имеют вид

$$\begin{aligned} |\phi_{1,2}^{E'}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{(k_B T)^{1/2}}{c_S} |\phi_1^0\rangle \pm |\phi_2^0\rangle + \frac{(3k_B T/2)^{1/2} (\partial p / \partial T)_\rho}{\rho c_S C_v} |\phi_5^0\rangle \right], \\ |\phi_{3,4}^{E'}\rangle &= |\phi_{3,4}^0\rangle, \\ |\phi_5^{E'}\rangle &= \frac{1}{c_S^2} \left[-\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho |\phi_1^0\rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T |\phi_5^0\rangle \right], \end{aligned} \quad (\Gamma.11)$$

тогда как решение сопряженной задачи на собственные значения приводит к левым собственным функциям

$$\begin{aligned} \langle \bar{\phi}_{1,2}^{E'} | &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{c_S \sqrt{k_B T/m}} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \langle \phi_1^0 | \pm \langle \phi_2^0 | + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{m}{c_S k_B \rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \langle \phi_5^0 | \right], \\ \langle \bar{\phi}_{3,4}^{E'} | &= \langle \phi_{3,4}^0 |, \\ \langle \bar{\phi}_5^{E'} | &= \left[-\frac{1}{\rho C_v} \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \langle \phi_1^0 | + \langle \phi_5^0 | \right], \end{aligned} \quad (\text{Г.12})$$

отличающимся от (Г.11). Эти совокупности собственных функций биортогональны и нормированы:

$$\langle \bar{\phi}_\alpha^{E'} | \phi_{\alpha'}^{E'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (\text{Г.13})$$

Они удовлетворяют соотношениям

$$\langle \bar{\phi}_\alpha^{E'} | (v_x + C^{E(1)}) | \phi_{\alpha'}^{E'} \rangle = \lambda_\alpha^{E(1)} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (\text{Г.14})$$

Используя эти результаты и замены (V.50)—(V.52), из равенства (V.91) легко определить поправки второго порядка $\lambda_\alpha^{E(2)}$. В частности, для коэффициента сдвиговой вязкости получается формула (VI.56) и легко проверяется справедливость равенств (VI.67) и (VI.68).

Д. ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНТЕГРАЛОВ ПО УГЛОВЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ДЛЯ СТОЛКНОВЕНИЙ ТВЕРДЫХ ШАРОВ

Используемые в тексте интегралы, содержащие эффективное сечение для твердых шаров, а также интегралы, вычисление которых предоставляется читателю, можно свести к следующим трем интегралам:

$$I^{(n)} = \int \mathbf{e} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^n d^2\mu \quad (n > 0) \quad (\text{Д.1})$$

$$J^{(n)} = \int \mathbf{e} \mathbf{e} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^n d^2\mu \quad (n > 0) \quad (\text{Д.2})$$

$$K = \int \mathbf{e} \mathbf{e} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) d^2\mu, \quad (\text{Д.3})$$

где $\mathbf{v}$ — произвольный вектор, не зависящий от $\mathbf{e}$.

Д.1. Вычисление $I^{(n)}$

Согласно (VI.9),

$$I^{(n)} = a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^{n+1} \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e} d^2\mathbf{e}. \quad (\text{Д.4})$$

Из соображений симметрии вектор $I^{(n)}$ направлен вдоль $\mathbf{g}$, т. е.

$$I^{(n)} = \alpha_1^{(n)}(g) \mathbf{g}. \quad (\text{Д.5})$$

Следовательно,

$$\alpha_1^{(n)}(g) = \frac{1}{g^2} \mathbf{l}^{(n)} \cdot \mathbf{g} = \frac{a^2}{g^2} \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^{n+1} \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e}. \quad (\text{Д.6})$$

В полярной системе координат с полярной осью, направленной вдоль вектора $\mathbf{g}$, этот интеграл вычисляется элементарно, и мы находим, что

$$\alpha_1^{(n)}(g) = \frac{2\pi a^2}{n+3} g^n \quad (\text{Д.7})$$

или

$$\mathbf{l}^{(n)} = \frac{2\pi a^2 g^n}{n+3} \mathbf{g}. \quad (\text{Д.8})$$

В частности, этот результат при $n = 0$ использовался в соотношении (Г.6)

Д.2. Вычисление $\mathbf{J}^{(n)}$

Из выражения

$$\mathbf{J}^{(n)} = a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^{n+1} \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e} \mathbf{e} d^2 \mathbf{e} \quad (\text{Д.9})$$

следует, что $\mathbf{J}^{(n)}$ имеет вид

$$\mathbf{J}^{(n)} = \alpha_2^{(n)}(g) \mathbf{g} \mathbf{g} + \gamma_2^{(n)}(g) g^2 \mathbf{U}. \quad (\text{Д.10})$$

Рассматривая свертку этого тензора, а также скалярное произведение $\mathbf{g} \cdot \mathbf{J}^{(n)} \cdot \mathbf{g}$ получим соответственно

$$\begin{aligned} \text{Tr } \mathbf{J}^{(n)} &= (\alpha_2^{(n)}(g) + 3\gamma_2^{(n)}(g)) g^2 = a^2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^{n+1} \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = \\ &= \frac{2\pi a^2}{n+2} g^{n+1} \end{aligned} \quad (\text{Д.11})$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{g} \cdot \mathbf{J}^{(n)} \cdot \mathbf{g} &= (\alpha_2^{(n)}(g) + \gamma_2^{(n)}(g)) g^4 = a^2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^{n+3} \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = \\ &= \frac{2\pi a^2}{n+4} g^{n+3}. \end{aligned} \quad (\text{Д.12})$$

Определяя из этих уравнений $\alpha_2^{(n)}$ и $\gamma_2^{(n)}$, найдем

$$\mathbf{J}^{(n)} = \frac{2\pi a^2 g^{n-1}}{(n+2)(n+4)} [(n+1) \mathbf{g} \mathbf{g} + g^2 \mathbf{U}]. \quad (\text{Д.13})$$

Д.3. Вычисление $\mathbf{K}$

Так как

$$\mathbf{K} = a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^2 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e} \mathbf{e} d^2 \mathbf{e}, \quad (\text{Д.14})$$

из соображений симметрии и линейности по $\mathbf{v}$ следует, что тензор $\mathbf{K}$ должен иметь вид

$$\mathbf{K} = [\mathbf{v} \mathbf{g} + \mathbf{g} \mathbf{v}] g^2 \alpha_3(g) + [\mathbf{g} \mathbf{g} \gamma_3(g) + \mathbf{U} g^2 \delta_3(g)] (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}). \quad (\text{Д.15})$$

Скаляры α_3 , γ_3 и δ_3 определяются из следующих соотношений:

$$\text{Tr } \mathbf{K} = g^2 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) [2\alpha_3 + \gamma_3 + \delta_3] = a^2 \int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^2 \Theta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{l}^{(1)}, \quad (\text{Д.16})$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{g} = [(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})^2 + v^2 g^2] g^2 \alpha_3 + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})^2 (\gamma_3 + \delta_3) =$$

$$= a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^3 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e})^2 \Theta (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{J}^{(2)} \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{Д.17})$$

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{g} = g^4 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) (2\alpha_3 + \gamma_3 + \delta_3) = \quad (\text{Д.18})$$

$$= a^2 \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})^4 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \Theta (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{I}^{(3)}. \quad (\text{Д.19})$$

Подставляя в эти равенства (Д.8) и (Д.13), приходим к следующей системе уравнений для параметров α_3 , γ_3 , δ_3 :

$$\begin{aligned} 2\alpha_3 + \gamma_3 + 3\delta_3 &= \frac{\pi a^2}{2g}, \\ [(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})^2 + v^2 g^2] \alpha_3 + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})^2 (\gamma_3 + \delta_3) &= \frac{\pi a^2}{12g} [3(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})^2 + v^2 g^2], \\ 2\alpha_3 + \gamma_3 + \delta_3 &= \frac{\pi a^2}{3g}. \end{aligned} \quad (\text{Д.20})$$

Решая эту систему, получим $\alpha_3 = \gamma_3 = \delta_3 = \pi a^2 / 12g$. Следовательно,

$$\mathbf{K} = \frac{\pi a^2}{12g} \{ [\mathbf{v}\mathbf{g} + \mathbf{g}\mathbf{v}] g^2 + [\mathbf{g}\mathbf{g} + g^2 \mathbf{U}] (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) \}. \quad (\text{Д.21})$$

Д.4. Некоторые специальные случаи

С помощью соотношений

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 - \mathbf{e} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}), \\ \mathbf{v}' &= \mathbf{v} + \mathbf{e} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}), \end{aligned} \quad (\text{Д.22})$$

из которых, в частности, следует, что

$$\begin{aligned} v'^2_1 &= v^2 - 2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_1)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^2, \\ v'^2 &= v^2 + 2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g})^2, \end{aligned} \quad (\text{Д.23})$$

и выражений для $\mathbf{I}^{(n)}$, $\mathbf{J}^{(n)}$ и $\mathbf{K}$ можно вычислить все интегралы, которые появляются в теории Энскога.

Например,

$$\int \mathbf{e} (\mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}_1) d^2 \mu = 2\mathbf{I}^{(0)} \mathbf{v}_1 - \mathbf{J}^{(1)}, \quad (\text{Д.24})$$

и, рассматривая xy -компоненту этого тензора, получим соотношение (VI.58).
Далее,

$$\int \mathbf{e} \mathbf{e} [(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{v}] d^2 \mu = -\mathbf{K}, \quad (\text{Д.25})$$

и, выбирая в качестве $\mathbf{v}$ единичный вектор вдоль оси y , получим соотношение (VI.62).

При вычислении коэффициента теплопроводности используется следующее равенство, вытекающее из (Д.8) и (Д.13):

$$\int \mathbf{e} (v'^2_1 + v^2_1) d^2 \mu = \frac{2\pi a^2}{3} \left\{ 2v^2_1 \mathbf{g} - \frac{2}{5} (2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}_1) \mathbf{g} + g^2 \mathbf{v}_1) + \frac{3g^2 \mathbf{g}}{5} \right\}. \quad (\text{Д.26})$$

Е. ЗАТУХАНИЕ НЕМАРКОВСКОГО ЯДРА $G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t - \tau))$ И КОРРЕЛЯЦИОННОГО ЧЛЕНА $\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t)$ В МОДЕЛИ СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО ГАЗА

В общем случае не существует удовлетворительного доказательства утверждений (VIII.48a) и (VIII.52), т. е.

$$G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t - \tau)) \rightarrow 0, \tau \gg \tau_c, \quad (\text{E.1})$$

$$\mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t) \rightarrow 0, t \gg \tau_c. \quad (\text{E.2})$$

Здесь τ_c — характерная продолжительность столкновения. Однако такого рода допущения можно проверить на некоторых моделях. Приближению слабого взаимодействия (гл. IX, разд. 2) соответствует простая модель с (весьма нереалистичным) потенциалом

$$V(r) = V_0 e^{-r/r_0}, \quad (\text{E.3})$$

где r_0 — радиус сил. Фурье-образ этого потенциала имеет вид

$$V_k = \frac{8\pi V_0}{r_0} \frac{1}{(k^2 + r_0^{-2})^2}. \quad (\text{E.4})$$

Приближение слабого взаимодействия для $G(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1)$, обозначаемое $\lambda^2 G^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1)$, получается заменой полного оператора Лиувилля L_N невозмущенным значением L_N^0 в экспоненте (VIII.22). Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \lambda^2 G^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau_1 | \varphi_1(t - \tau)) &= \lim_{\infty} \int P_N \delta L_N e^{-iL_N^0 \tau_1} \delta L_N \times \\ &\times \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; t - \tau) d\mathbf{v}_2 \cdots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Для вывода этого выражения мы использовали (VIII.17) и (VIII.19). Кроме того, мы нашли удобным ввести две переменные τ_2 и τ_1 , которые для получения правильного выражения для $G^{(\lambda^2)}$ в конце вычислений следует считать равными. Этот прием позволяет нам определить преобразование Лапласа от (E.5) только по переменной τ_1 . Запишем, таким образом,

$$\tilde{G}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \delta | \varphi_1(t - \tau)) = \int_0^\infty e^{i\delta \tau_1} G^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau_1 | \varphi_1(t - \tau)) d\tau_1, \quad (\text{E.6})$$

так чтобы получить

$$\tilde{G}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau_1 | \varphi_1(t - \tau)) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{C}} e^{i\delta \tau_1} \tilde{G}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \delta | \varphi_1(t - \tau)) d\delta, \quad (\text{E.7})$$

где $\mathfrak{C}$ параллельно вещественной оси и выше точек сингулярности подынтегрального выражения.

Подставляя (E.5) в (E.6), мы замечаем близкую аналогию между функцией $\tilde{G}^{(\lambda^2)}$ и оператором столкновения Ландау $\mathcal{G}^{(\lambda^2)}$, определенным выражением (IX.6).

Все действия, выполняемые над $\mathcal{G}^{(\lambda^2)}$, могут быть перенесены и на $G^{(\lambda^2)}$. В частности, по аналогии с (IX.22) получим

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \delta | \varphi_1(t - \tau)) &= \frac{-n}{8\pi^3 m^2} \times \\ &\times \int_0^\infty d\tau_1 \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{k} V_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \delta)\tau_1] \times \\ &\times \mathbf{k} V_k \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \right) \varphi_1(\mathbf{v}_1; t - \tau) \varphi_1(\mathbf{v}_2; t - \tau) d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Зависимость от δ этого выражения полностью содержится в тензоре

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{v}_{12}; \delta) &= \int_0^\infty d\tau_1 \int \mathbf{k} V_k \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \delta)\tau_1] \mathbf{k} V_k d\mathbf{k} = \\ &= \int \mathbf{k} V_k \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \delta)} \mathbf{k} V_k d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Чтобы оценить (E.9), используем цилиндрическую систему координат (k_z, b, θ) , в которой ось z направлена параллельно $\mathbf{v}_{12}$. Для простоты ограничимся компонентой $\tilde{F}'_{zz}$. Учитывая (E.5), имеем

$$\tilde{F}_{zz}(v_{12}; \delta) = \frac{(8\pi)^2 V_0^2}{ir_0^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} b db \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k_z^2}{(r_0^2 + k_z^2 + b^2)^4 (k_z v_{12} - \delta)} dk_z. \quad (\text{E.10})$$

Интегралы по b и θ вычисляются легко; в результате получаем

$$\tilde{F}'_{zz}(v_{12}; \delta) = \frac{64\pi^3 V_0^2 v_{12}^3}{3ir_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u^2 du}{[(v_{12}^2/r_0^2) + u^2]^3 (u - \delta)}, \quad (\text{E.11})$$

где $u = k_z v_{12}$. Так как обратное преобразование Лапласа в (E.7) определено для переменных δ , расположенных выше особых точек подынтегрального выражения, нам необходимо вычислить интеграл (E.11) при $\text{Im } \delta > 0$. Вычисления вычетов элементарны. В результате получим

$$\begin{aligned} \tilde{F}'_{zz}(v_{12}; \delta) &= \frac{8\pi^4 i V_0^2 r_0}{3} \left\{ \frac{1}{[\delta + i(v_{12}/r_0)]} + \right. \\ &+ \frac{i(v_{12}/r_0)}{[\delta + i(v_{12}/r_0)]} + \left. \frac{2(v_{12}/r_0)^2}{[\delta + i(v_{12}/r_0)]^3} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

Для получения оценки $G^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau_1 | \varphi_1(t - \tau))$ нам необходимо знать обратное преобразование Лапласа от (E.12)

$$F'_{zz}(v_{12}; \tau_1) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{C}} e^{-i\delta\tau_1} \tilde{F}'_{zz}(v_{12}; \delta) d\delta \quad (\text{E.13})$$

и аналогичное выражение для других компонент тензора. Интеграл (E.13) вновь вычисляется с помощью теоремы о вычетах путем замыкания контура $\mathcal{C}$ большой полуокружностью в нижней полуплоскости. Имеем

$$F'_{zz}(v_{12}; \tau_1) = \frac{8\pi^4}{3} V_0^2 r_0 \left[1 + \frac{v_{12}\tau_1}{r_0} - \left(\frac{v_{12}\tau_1}{r_0} \right)^2 \right] e^{-v_{12}\tau_1/r_0}. \quad (\text{E.14})$$

Аналогичный результат получается для других компонент тензора $\mathbf{F}'$. Поэтому, полагая $v_1 \sim \langle v \rangle$, имеем

$$G^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \tau | \varphi_1(t - \tau)) \lesssim e^{-\tau \langle v \rangle / r_0}. \quad (\text{E.15})$$

Таким образом, для этой модели действительно удовлетворяется соотношение (E.1). Продолжительность столкновения, разумеется, равна $\tau_c = r_0 / \langle v \rangle$. Отметим, что мы имеем даже более строгий результат (VIII.486), но он фактически является следствием и зависит от экспоненциального вида потенциала (E.3).

Подобный анализ может быть проделан и для корреляционного члена $\mathcal{D}(v_1; t)$. Вновь заменяя L_N на L_N^0 в экспоненте (VIII.23), получим из (VIII.40)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\mathbf{v}_1; t) = \lim_{\infty} \int \frac{1}{i} \Omega^N P_N \lambda \delta L_N e^{-i L_N^0 \tau} \times \\ \times (1 + \mathcal{O}(\lambda)) (1 - P_N) \rho_N(0) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Для получения правильного выражения для $\mathcal{D}$ в приближении слабого взаимодействия мы должны иметь в виду, что $\rho_N(0)$ сама зависит от взаимодействия. Например, в равновесном состоянии имеем [см. (VII.79)]

$$\rho_N^{\text{равн}} = \mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) \prod_{a=1}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) \quad (\text{E.17})$$

с

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_N^{\text{равн}}(\mathbf{r}) &= \frac{\exp(-\beta \lambda V_N)}{\int \exp[-\beta \lambda V_N] d\mathbf{r}} \approx \\ &\approx \frac{1 - \lambda \beta V_N + \dots}{\Omega^N \left[1 - (\lambda \beta / \Omega^N) \int V_N d\mathbf{r} + \dots \right]} \approx \\ &\approx \frac{1}{\Omega^N} \left(1 - \lambda \beta V_N + \frac{\lambda \beta}{\Omega^N} \int V_N d\mathbf{r} + \dots \right), \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

где мы разложили $\mathcal{P}_N^{\text{равн}}$ по степеням λ (игнорируя возможные трудности в пределе $\Omega \rightarrow \infty$). Вне равновесного состояния, конечно, трудно сделать реалистичный выбор для $\rho_N(0)$, но мы надеемся, что в большинстве случаев корреляции между частицами определяются их тепловыми движениями. Поэтому разумно предположить, что

$$\rho_N(0) = \frac{1}{\Omega^N} \left(1 - \lambda \beta V_N + \frac{\lambda \beta}{\Omega^N} \int V_N d\mathbf{r} + \dots \right) \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; 0), \quad (\text{E.19})$$

где неравновесным берется лишь распределение по скоростям. В этом случае из определения (VIII.12) для P_N найдем

$$\begin{aligned} (1 - P_N) \rho_N(0) &= \lambda \frac{1}{\Omega^N} \left(-\beta V_N + \frac{\beta}{\Omega^N} \int V_N d\mathbf{r} + \dots \right) \times \\ &\times \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; 0), \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

и в пределе слабой связи $\mathcal{D}$ имеет порядок λ^2 :

$$\begin{aligned} \lambda^2 \mathcal{D}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; t) = \\ = \lim_{\infty} \int \frac{1}{i} P_N \lambda \delta L_N e^{-i L_N^0 t} (1 - P_N) (-\lambda \beta V_N) \prod_{a=1}^N \varphi_1(\mathbf{v}_a; 0) d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N. \end{aligned} \quad (\text{E.21})$$

Здесь вновь, формально аналогично оператору столкновения Ландау (IX.6), можно использовать следующий вид этого уравнения:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; t) = - \frac{n\beta}{8\pi^3 i m} \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{k} V_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \times \\ \times \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} t) V_k \varphi_1(\mathbf{v}_1; 0) \varphi_1(\mathbf{v}_2; 0) d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Для изучения зависимости от времени уравнения (E.22) введем преобразование Лапласа

$$\tilde{\mathcal{D}}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \beta) = \int_0^{\infty} e^{i\beta t} \mathcal{D}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; t) dt, \quad (\text{E.23})$$

$$\mathcal{D}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{C}} e^{-i\beta t} \tilde{\mathcal{D}}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \beta) d\beta. \quad (\text{E.24})$$

Из (E.22), (E.23) имеем

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{D}}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; \beta) = - \frac{n\beta}{8\pi^3 i m} \int d\mathbf{v}_2 \int \mathbf{k} V_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \times \\ \times \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \beta)} V_k \varphi_1(\mathbf{v}_1; 0) \varphi_1(\mathbf{v}_2; 0) d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

Зависимость от β определяется вектором

$$\tilde{\mathbf{F}}''(\mathbf{v}_{12}; \beta) = \int \mathbf{k} V_k^2 \frac{1}{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - \beta)} d\mathbf{k}. \quad (\text{E.26})$$

Эта величина очень похожа на $\tilde{\mathbf{F}}'$ и может быть изучена подобным методом. Мы оставляем детали вычисления читателю и просто воспроизведем окончательный результат, который подобен (E.15). Для $v_1 \approx \langle v \rangle$ получим

$$\mathcal{D}^{(\lambda^2)}(\mathbf{v}_1; t) \lesssim \exp\left(\frac{-t \langle v \rangle}{r_0}\right). \quad (\text{E.27})$$

Этот результат действительно удовлетворяет (E.2).

Ж. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ $\varphi_{\mathfrak{Z}}$

Осуществляя интегрирование по времени в (IX.74), (IX.75) с помощью сглаживающего множителя ε [см. (IX.23)], получим

$$\begin{aligned} \bar{X}_{\mathfrak{Z}} = & 2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int \bar{\mathbf{f}} \frac{1}{i(1-P_N)L^{\mathcal{F}} + \varepsilon} (1-P_N) \times \\ & \times \bar{\mathbf{f}} \left[1 - \frac{1}{(1-P_N)L^{\mathcal{F}} - i\varepsilon} (1-P_N) \delta L^{\mathcal{F}} \right] \times \\ & \times \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (\text{Ж.1})$$

и

$$\begin{aligned} X_{\mathfrak{Z}} = & \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int \bar{\mathbf{f}} \frac{1}{i(1-P_N)L^{\mathcal{F}} + \varepsilon} \times \\ & \times (1-P_N) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left[1 - \frac{1}{(1-P_N)L^{\mathcal{F}} - i\varepsilon} (1-P_N) \delta L^{\mathcal{F}} \right] \times \\ & \times \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (\text{Ж.2})$$

Отметим, что в (Ж.2) мы добавили член, пропорциональный

$(\partial/\partial \mathbf{r}_1) \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a)$, который равен нулю.

Согласно определениям (IX.62), (IX.82), (IX.83), очевидным образом имеем

$$L^{\mathcal{F}} \rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} = 0, \quad (\text{Ж.3})$$

откуда с помощью оператора P_N [см. (VIII.12)] получим тождество

$$(1-P_N)L^{\mathcal{F}}(1-P_N)\rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} = -(1-P_N)L^{\mathcal{F}}P_N\rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} \quad (\text{Ж.4})$$

Допустим теперь, что обратный оператор $(1-P_N)L^{\mathcal{F}}$ существует¹⁾. Это дает

$$(1-P_N)\rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} = \frac{-1}{(1-P_N)L^{\mathcal{F}}} (1-P_N)\delta L^{\mathcal{F}} \frac{1}{\Omega^{N-1}} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a). \quad (\text{Ж.5})$$

При выводе (Ж.5) мы использовали следующее свойство:

$$P_N\rho_{\mathcal{F}}^{\text{равн}} = \frac{1}{\Omega^{N-1}} \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a). \quad (\text{Ж.6})$$

¹⁾ Это слабый пункт нашего формального доказательства, который, кроме того, полностью не учитывает возможные трудности, возникающие в термодинамическом пределе.

Таким образом, имеем

$$\left[1 - \frac{1}{(1 - P_N) L^{\mathcal{L}}} (1 - P_N) \delta L^{\mathcal{L}} \right] \prod_{a=2}^N \varphi_1^{\text{равн}}(v_a) = \Omega^{N-1} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}}. \quad (\text{Ж.7})$$

Допустив, что оператор $(1 - P_N) L^{\mathcal{L}}$ имеет хорошо определенный обратный оператор, мы можем также найти предел (Ж.1), (Ж.2) при $\varepsilon = 0$. С помощью (Ж.7) получаем тогда

$$\bar{X}_{\mathfrak{Z}} = 2 \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega} \int \bar{\mathbf{f}} \frac{1}{i(1 - P_N) L^{\mathcal{L}}} (1 - P_N) \bar{\mathbf{f}} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' d\mathbf{r}_1 \quad (\text{Ж.8})$$

и

$$\bar{X}_{\mathfrak{Z}} = \lim_{\infty} \frac{1}{\Omega} \int \bar{\mathbf{f}} \frac{1}{i(1 - P_N) L^{\mathcal{L}}} (1 - P_N) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' d\mathbf{r}_1. \quad (\text{Ж.9})$$

Прямое вычисление показывает, что

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}} = \frac{\bar{\mathbf{f}}}{k_B T} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}}; \quad (\text{Ж.10})$$

Поэтому, сравнивая (Ж.8) и (Ж.9), найдем

$$\bar{X}_{\mathfrak{Z}} = 2k_B T X_{\mathfrak{Z}}. \quad (\text{Ж.11})$$

Кроме того, трансляционная и поворотная инвариантность позволяет нам переписать $X_{\mathfrak{Z}}$ в виде

$$X_{\mathfrak{Z}} = \zeta_{\mathfrak{Z}} U, \quad (\text{Ж.12})$$

где

$$\zeta_{\mathfrak{Z}} = \frac{1}{3k_B T} \lim_{\infty} \int \bar{\mathbf{f}} \frac{1}{i(1 - P_N) L^{\mathcal{L}}} (1 - P_N) \bar{\mathbf{f}} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}'. \quad (\text{Ж.13})$$

Возвращаясь к переменной по времени, мы можем записать

$$\begin{aligned} \zeta_{\mathfrak{Z}} = & \frac{1}{3k_B T} \int_0^{\infty} d\tau \lim_{\infty} \int \bar{\mathbf{f}} \exp[-i(1 - P_N) L^{\mathcal{L}} \tau] \times \\ & \times (1 - P_N) \bar{\mathbf{f}} \rho_{\mathcal{L}}^{\text{равн}} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}'. \end{aligned} \quad (\text{Ж.14})$$

Более тщательный анализ ¹⁾ может показать, что оператор P_N в этом выражении может быть положен равным нулю. В этом случае мы вновь приходим к (IX.79), в то время как выражения (Ж.11) и (Ж.12) подтверждают (IX.77).

¹⁾ См. Резибуа [73] и цитированную там литературу.

3. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ДВУХ ФОРМ ОПЕРАТОРА СТОЛКНОВЕНИЙ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ШАРОВ

Эквивалентность выражений (X.30) и (X.32) будет установлена в том случае, если мы сможем показать, что

$$v\Theta(a-b)\delta(r_{\parallel} \mp \gamma_{\parallel}) = a^2 \int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \Theta(\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \delta(\mathbf{r} \mp a\mathbf{e}) d^2\mathbf{e}. \quad (3.1)$$

Рассмотрим, например, (3.1) со знаком минус в аргументе δ -функции. Оценим интеграл в правой части этого выражения с помощью цилиндрической системы координат с осью z , направленной вдоль вектора $\mathbf{v}$, как на фиг. IX.1, но с b в направлении вдоль оси x :

$$\begin{aligned} I &\equiv a^2 \int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \Theta(\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}) \delta(\mathbf{r} - a\mathbf{e}) d^2\mathbf{e} = \\ &= a^2 \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} v \cos \theta \Theta(v \cos \theta) \delta(r_{\parallel} - a \cos \theta) \times \\ &\times \delta(b - a \sqrt{1 - \cos^2 \theta} \cos \Phi) \delta(a \sqrt{1 - \cos^2 \theta} \sin \Phi) d\Phi. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Исключим интеграл по Φ с помощью последней δ -функции Дирака. Единственное возможное решение $\Phi = 0$, так как второе из двух возможных $\Phi = \pi$, не удовлетворяется из-за второй δ -функции (b положительно). С помощью известной формулы

$$\int_{y'}^{y''} g(y) \delta[f(y)] dy = \sum_i \frac{g(y_i)}{|\partial f / \partial y|_{y_i}}, \quad (3.3)$$

где y_i — нули функции $f(y)$, лежащие в интервале (y', y'') , получим

$$I = a^2 v \int_0^1 y \delta(r_{\parallel} - ay) \delta(b - a \sqrt{1 - y^2}) \frac{1}{a \sqrt{1 - y^2}} dy. \quad (3.4)$$

Здесь $y = \cos \theta$.

Вторая δ -функция в (3.4) дает $y = y_{\pm}$, где

$$y_{\pm} = \pm \left(\frac{a^2 - b^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

при условии $b < a$ (в противном случае решение не существует), поскольку y лежит в интервале $(0, 1)$, из этих решений должно быть оставлено только y_+ . Используя (3.3), получаем выражение

$$I = v\Theta(a-b)\delta(r_{\parallel} - \sqrt{a^2 - b^2}), \quad (3.6)$$

которое ввиду (X.10) совпадает с левой частью (3.1).

И. РАСХОДИМОСТЬ ОПЕРАТОРА ЧО—УЛЕНБЕКА В ДВУМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Так как линеаризованный оператор Больцмана $C_2^{(1)}$ [соответственно оператор $C_{s,1}^{(1)}$ Больцмана — Лоренца], определенный в (X.104) [соответственно (X.106)], включает четыре [соответственно два] различных члена, полный анализ $\delta C_s^{(2)}$ в том виде, в котором этот оператор определен в (X.109), займет много времени¹⁾. Для краткости мы проиллюстрируем на примере рассмотрения только одного типичного члена $\delta C_s^{(2)}$, таким образом можно получить ясное доказательство расходимости (X.110). Возьмем для примера вклад в (X.109), возникающий от последнего множителя в скобках (X.104), который определяет $C_2^{(1)}$. Этот множитель имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{n}{(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int_{k < k_0} d^d k \int (0 | t^{(12)} | 0) \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} d\mathbf{v}_2 \times \\ & \times a^{d-1} \int d\mathbf{v}_3 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{23}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{23}) \times \\ & \times \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) \frac{1}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{13} - i\varepsilon} (0 | t^{(13)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_3) d\mathbf{e}^{d-1}. \quad (\text{И.1}) \end{aligned}$$

Даже для $d = 2$ число интегралов в (И.1) велико, а выражение их отнюдь не просто. Для начала возьмем в качестве новой переменной интегрирования $\mathbf{v}_{13}$ вместо $\mathbf{v}_3$. Для $\varepsilon \neq 0$ подынтегральное выражение регулярно и порядок интегрирования может быть изменен по желанию. В этом случае перепишем (И.1) (для $d = 2$) в виде

$$\frac{na}{4\pi^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \int (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v_2) I_\varepsilon(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, k_0) d\mathbf{v}_2, \quad (\text{И.2})$$

где

$$I_\varepsilon(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, k_0) = \int_{k < k_0} d\mathbf{v}_{13} \int \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{13} - i\varepsilon)} f(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_{13}) d^2 k, \quad (\text{И.3})$$

а функция f определена следующим образом:

$$f(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_{13}) = \int \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{23}) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{23}) (0 | t^{(13)} | 0) \varphi_{s,1}(\mathbf{v}_1; t) \varphi_1^{\text{равн}}(v_3) d\mathbf{e}. \quad (\text{И.4})$$

Она является гладкой функцией своих переменных.

Такой вид (И.1) удобен потому, что, как мы вскоре увидим, I_ε включает множитель $\ln \varepsilon$, который не может быть убран последующим интегрированием по $\mathbf{v}_2$. Чтобы это увидеть, обсудим поведение

$$I_\varepsilon(\mathbf{v}_{12}; k_0) = \int f(\mathbf{v}_{13}) d\mathbf{v}_{13} \int_{k < k_0} \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)} \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{13} - i\varepsilon)} d^2 k \quad (\text{И.5})$$

¹⁾ Такие вычисления для двумерного случая можно найти у Хайнса и др. [41]; соответствующий анализ для супероператора Чо — Уленбека в трехмерном случае дан Помо и Жервуа [68].

в пределе малых ε (мы опустили несущественную зависимость f от $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$; единственно важным моментом является гладкое поведение f как функции от $\mathbf{v}_{13}$).

Чтобы оценить (И.5), используем полярные координаты (k, φ) для вектора $\mathbf{k}$ с осью x , направленной вдоль $\mathbf{v}_{12}$:

$$\mathbf{v}_{12} = u \mathbf{1}_x. \quad (\text{И.6})$$

Подобным образом используем полярные координаты (u', χ) для $\mathbf{v}_{13}$. Таким образом, запишем

$$I_\varepsilon(\mathbf{v}_{12}; k_0) = \int_0^\infty u' du' \int_0^{2\pi} f(u', \chi) i_\varepsilon(u, u', \chi, k_0) d\chi, \quad (\text{И.7})$$

где

$$i_\varepsilon(u, u', \chi, k_0) \equiv \int_0^{k_0} k dk \int_0^{2\pi} \frac{1}{(ku \cos \varphi - i\varepsilon)} \frac{1}{(ku' \cos(\varphi - \chi) - i\varepsilon)} d\varphi. \quad (\text{И.8})$$

Первым с помощью введения комплексной переменной

$$\mathfrak{z} = e^{i\varphi}, \quad (\text{И.9})$$

которая изменяется на единичной окружности $\mathfrak{C}$, берется интеграл по φ . Учитывая, что $d\varphi = d\mathfrak{z}/i\mathfrak{z}$, после некоторых алгебраических преобразований получаем

$$i_\varepsilon = \frac{4e^{-i\chi}}{i u u'} \int_0^{k_0} \frac{dk}{k} \times \\ \times \oint_{\mathfrak{C}} \frac{\mathfrak{z}}{\left(\mathfrak{z}^2 - \frac{2i\varepsilon}{uk} \mathfrak{z} + 1\right) \left(\mathfrak{z}^2 - \frac{2i\varepsilon e^{-i\chi}}{u'k} \mathfrak{z} + e^{-2i\chi}\right)} d\mathfrak{z}. \quad (\text{И.10})$$

Интеграл по $\mathfrak{z}$ берется с помощью теоремы о вычетах; среди четырех полюсов подынтегрального выражения в (И.10)

$$\mathfrak{z}_{\pm}^{(1)} = i \left\{ \frac{\varepsilon}{ku} \pm \left[1 + \left(\frac{\varepsilon}{ku} \right)^2 \right]^{1/2} \right\},$$

$$\mathfrak{z}_{\pm}^{(2)} = i e^{-i\chi} \left\{ \frac{\varepsilon}{ku'} \pm \left[1 + \left(\frac{\varepsilon'}{ku'} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{И.11})$$

только $\mathfrak{z}_{-}^{(1)}$ и $\mathfrak{z}_{-}^{(2)}$ лежат внутри окружности. Если мы предположим далее, что

$$\text{либо } u \neq u', \text{ либо } u = u', \chi \neq 0, \quad (\text{И.12})$$

то тогда эти полюсы раздельны. [Специальный случай $u = u'$ и $\chi = 0$, исключаемый (И.12), изучается отдельно. Он не приводит к сингулярностям при $\varepsilon \rightarrow 0$ (это можно увидеть также из формул, приводимых ниже).] Получим

$$i_\varepsilon = - \frac{4\pi e^{-i\chi}}{u u'} \int_0^{k_0} \frac{dk}{k} \left\{ \frac{\mathfrak{z}_{-}^{(1)}}{(\mathfrak{z}_{-}^{(1)} - \mathfrak{z}_{+}^{(1)}) (\mathfrak{z}_{-}^{(1)} - \mathfrak{z}_{+}^{(2)}) (\mathfrak{z}_{-}^{(1)} - \mathfrak{z}_{-}^{(2)})} + \right. \\ \left. + \frac{\mathfrak{z}_{-}^{(2)}}{(\mathfrak{z}_{-}^{(2)} - \mathfrak{z}_{+}^{(1)}) (\mathfrak{z}_{-}^{(2)} - \mathfrak{z}_{-}^{(1)}) (\mathfrak{z}_{-}^{(2)} - \mathfrak{z}_{+}^{(2)})} \right\}. \quad (\text{И.13})$$

Так как (И.13) зависит только от отношения ε/k , используем переменную $x = ku/\varepsilon$; положим также $\alpha = u/u'$. Тогда приходим к

$$i_\varepsilon = \frac{4\pi e^{-i\chi}}{uu'} \int_0^{k_0 u/\varepsilon} \left\{ \frac{1 - \sqrt{1+x^2}}{\sqrt{1+x^2} [1 - \sqrt{1+x^2} - e^{-i\chi} (\alpha - \sqrt{\alpha^2 + x^2})]} \times \right. \\ \times \frac{1}{[1 - \sqrt{1+x^2} - e^{-i\chi} (\alpha + \sqrt{\alpha^2 + x^2})]} + \\ + \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 + x^2}}{\sqrt{\alpha^2 + x^2} [e^{-i\chi} (\alpha - \sqrt{\alpha^2 + x^2}) - 1 - \sqrt{1+x^2}]} \times \\ \left. \times \frac{1}{[e^{-i\chi} (\alpha - \sqrt{\alpha^2 + x^2}) - 1 + \sqrt{1+x^2}]} \right\} x dx. \quad (\text{И.14})$$

Утомительный, но простой анализ скобок в (И.14) показывает, что они являются регулярной функцией x на всем интервале $(0, k_0 u/\varepsilon)$ [с учетом (И.12)]. Поэтому любая сингулярность в i_ε , когда ε становится малым, может возникнуть лишь от больших значений x в подынтегральном выражении. Для $x \gg \max(1, \alpha)$ мы можем разложить скобки по степеням x^{-1} :

$$i_\varepsilon = \frac{4\pi}{uu'} e^{-i\chi} \int_K^{k_0 u/\varepsilon} \left\{ \frac{1}{[x(e^{-i\chi} - 1) + (1 - \alpha e^{-i\chi})]} \times \right. \\ \times \frac{1}{[x(e^{-i\chi} + 1) - (1 - \alpha e^{-i\chi})]} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) - \frac{1}{[x(e^{-i\chi} + 1) + (1 - \alpha e^{-i\chi})]} \times \\ \left. \times \frac{1}{[x(e^{-i\chi} - 1) + (1 - \alpha e^{-i\chi})]} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) \right\} x dx + C_K. \quad (\text{И.15})$$

Здесь K — постоянная, такая, что $\max(1, \alpha) \ll K \ll k_0 u/\varepsilon$, и C_K — не зависящий от ε множитель, который появляется при интегрировании по x в интервале $(0, K)$. Рассмотрим теперь три различных случая.

1. $|e^{-i\chi} \pm 1| > 1/K$. Дальнейшее разложение скобок в (И.15) приводит тогда к

$$\{\dots\} = \frac{1}{x^2 (e^{-i\chi} - 1)(e^{-i\chi} + 1)} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) - 1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) \sim \frac{1}{x^3}, \quad (\text{И.16})$$

и поэтому

$$i_\varepsilon(u, u', K_0, \chi) - C_K \sim \int_K^{k_0 u/\varepsilon} \frac{dx}{x^2} = \left(\frac{1}{K} - \frac{\varepsilon}{k_0 u} \right). \quad (\text{И.17})$$

Таким образом, в случае 1 i_ε остается конечным, когда ε становится малым.

2. $|e^{-i\chi} - 1| < 1/K$, что соответствует $\chi \approx 0$. Разлагая $e^{-i\chi} = (1 - i\chi + \dots)$, получим

$$i_\varepsilon - C_K = \frac{2\pi}{uu'} \int_K^{k_0 u/\varepsilon} \left[\frac{1}{-i\chi x + 1 - \alpha} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{-i\chi x + 1 - \alpha} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) \right] \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{K}\right) \right) dx. \quad (\text{И.18})$$

Позднее мы увидим, что из (И.18) следует неравенство

$$|i_\varepsilon - C_K| \leq A \int_K^{k_0 u/\varepsilon} \frac{dx}{|x| - i\chi x + 1 - \alpha|}, \quad (\text{И.19})$$

где A — постоянная, не зависящая от ε . Легко оценить интеграл (И.19), что приводит к

$$|i_\varepsilon| \leq |C_K| + \frac{A}{(1-\alpha)} \left\{ \ln \left[\frac{1}{K} + \left(\frac{\chi^2}{(1-\alpha)^2} + \frac{1}{K^2} \right)^{1/2} \right] - \ln \left[\frac{\varepsilon}{k_0 u} + \left(\frac{\chi^2}{(1-\alpha)^2} + \frac{\varepsilon^2}{(k_0 u)^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{И.20})$$

со слабой логарифмической сингулярностью от ε при $\chi \approx 0$.

3. $|e^{-i\chi} + 1| < 1/K$, что соответствует $\chi \approx \pi$. Разложим теперь $e^{-i\chi} = (-1 + i\theta + \dots)$, где $\chi \equiv \pi + \theta$, и получим

$$i_\varepsilon - C_K = -\frac{2\pi}{uu'} \int_K^{k_0 u/\varepsilon} \left[\frac{1}{-ix\theta + 1 + \alpha} + \frac{1}{ix\theta + 1 + \alpha} \right] \times \\ \times \left(1 + \mathcal{O}(\theta) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x}\right) \right) dx. \quad (\text{И.21})$$

Вклад от членов порядка $\mathcal{O}(1/x)$ в подынтегральное выражение можно изучать подобно (И.19), что приводит к оценке, аналогичной (И.20). Позднее мы увидим, что такие члены дают регулярный вклад в $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} I_\varepsilon$. Следовательно, мы отбросим их. Тогда остается

$$i_\varepsilon = C_K - \frac{4\pi}{uu'} \frac{1}{\theta} \left\{ \operatorname{arctg} \left[\frac{k_0 u \theta}{\varepsilon(1+\alpha)} \right] - \operatorname{arctg} \left[\frac{k\theta}{1+\alpha} \right] \right\} (1 + \mathcal{O}(\theta)). \quad (\text{И.22})$$

Для оценки I_ε разложим теперь интеграл по χ в (И.7) следующим образом:

$$\int_0^{2\pi} dx \dots = \oint d\chi \dots + \int_{-1/K}^{1/K} d\chi \dots + \int_{-1/K}^{1/K} d\theta \dots \quad (\text{И.23})$$

и сделаем параллельное разложение I_ε :

$$I_\varepsilon \equiv I_\varepsilon^{(I)} + I_\varepsilon^{(II)} + I_\varepsilon^{(III)}. \quad (\text{И.24})$$

В (И.23) символ $\oint$ используется для обозначения областей интегрирования $(1/K, \pi - 1/K)$ и $(\pi + 1/K, 2\pi - 1/K)$.

С учетом (И.17) легко получим конечный предел

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} I_\varepsilon^{(I)} = \mathcal{O}(1). \quad (\text{И.25})$$

Из (И.20) аналогичный результат следует для $I_\varepsilon^{(II)}$:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} I_\varepsilon^{(II)} = \mathcal{O}(1). \quad (\text{И.26})$$

Действительно, слабая логарифмическая расходимость по ε при $\chi = 0$, подобная появляющейся в (И.20), исчезает при интегрировании по χ :

$$\left| \int_{-1/K}^{1/K} \ln \left[\frac{\varepsilon}{k_0 u} + \left(\frac{\chi^2}{(1-\alpha)^2} + \frac{\varepsilon^2}{(k_0 u)^2} \right)^{1/2} \right] [f(0) + \chi f'(0) + \dots] d\chi \right| \leq \left| B \int_{-1/K}^{1/K} d\chi \ln \left[\frac{\chi}{1-\alpha} \right] \right| < \infty, \quad (\text{И.27})$$

где B не зависит от ε . Это свойство также обеспечивает нам конечность вклада членов $\mathcal{O}(1/\chi)$ в (И.21) при $\varepsilon \rightarrow 0_+$.

Окончательно получим

$$I_\varepsilon^{(\text{III})} = -\frac{4\pi}{u} \int_0^\infty du' \int_{-1/K}^{+1/K} f(u', \pi) \frac{1}{\theta} \operatorname{arctg} \left[\frac{k_0 u \theta}{\varepsilon (1+\alpha)} \right] d\theta + \mathcal{O}(1). \quad (\text{И.28})$$

Действительно, легко показать, что вклад от членов порядка $\mathcal{O}(\theta)$ в (И.22) и от разложения

$$f(u', \pi + \theta) - f(u', \pi) = \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\pi} + \dots \quad (\text{И.29})$$

остается порядка $\mathcal{O}(1)$ при $\varepsilon \rightarrow 0_+$.

Интеграл по θ в (И.28) не может быть подсчитан аналитически. Однако просто проверить, что сингулярное поведение (И.28) может иметь место только в области $\theta \ll 1/K$. Таким образом, мы лишь добавим к результату конечный член, если:

- 1) мы умножим подынтегральное выражение на $(1 + \theta^2)^{-1}$ и
- 2) заменим в этом случае пределы интегрирования $\pm 1/K$ на $\pm \infty$.

Тогда приходим к

$$I_\varepsilon^{(\text{III})} = -\frac{4\pi}{u} \int_0^\infty f(u', \pi) du' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\theta (1 + \theta^2)} \operatorname{arctg} \left[\frac{k_0 u \theta}{\varepsilon (1+\alpha)} \right] d\theta + \mathcal{O}(1). \quad (\text{И.30})$$

Теперь интеграл по θ может быть взят точно¹⁾, что приводит к

$$I_\varepsilon^{(\text{III})} = -\frac{4\pi^2}{u} \int_0^\infty f(u', \pi) \ln \left[\frac{k_0 u u'}{\varepsilon (u + u')} \right] du' + \mathcal{O}(1). \quad (\text{И.31})$$

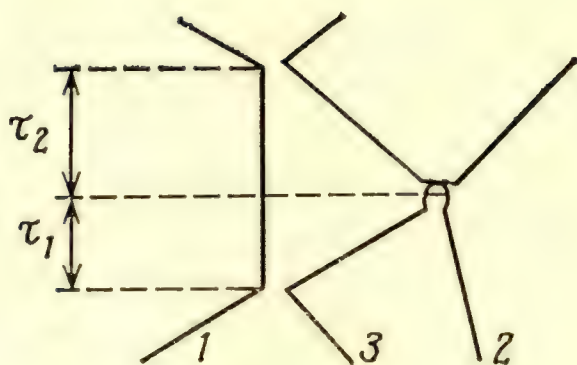
Здесь было использовано определение $\alpha = u/u'$. Поэтому

$$I_\varepsilon \underset{\varepsilon \rightarrow 0_+}{\sim} \ln \varepsilon \quad (\text{И.32})$$

и, очевидно, логарифмическая расходимость не может исчезнуть в результате дальнейшего интегрирования согласно (И.2).

Так как ε имеет размерность обратного времени, представленные вычисления подтверждают наш грубый анализ в тексте, приводящий к (Х.93). Аналогично,

¹⁾ См., например, Градштейн и Рыжик [40].



Фиг. И.1. Процесс, описываемый выражением (И. 1).

если предположить, что сглаживающий множитель ε в (X.109) вводит обрезание в (X.110) при $k \approx \varepsilon/\langle v \rangle$, то получим

$$\int_{\varepsilon/\langle v \rangle}^{k_0} \frac{dk}{k} \sim \ln \varepsilon \quad (\text{И.33})$$

в соответствии с (И.32). Однако последний аргумент слишком упрощен и может привести к неверным результатам! Действительно, (И.33) можно приложить с тем же успехом ко всем членам разложения по бинарным столкновениям (X.109). В частности, мы могли бы использовать его для оценки комбинации

$$\int \frac{1}{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)^2} d^2k, \quad (\text{И.34})$$

где тот же самый знаменатель $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{12} - i\varepsilon)^{-1}$ встречается дважды, соответствуя членам, в которых скорости $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ не меняются операторами $C_{s,1}^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$. Однако из (И.8) мы видим, что выражение (И.34) точно такое же, как и $i_\varepsilon(u, u', 0, k_0)$. Непосредственное вычисление вычетов в (И.10) приводит для этой величины к оценке¹⁾

$$i_\varepsilon(u, u, 0, k_0) = \frac{\pi}{u^2} \int_0^{k_0 u/\varepsilon} \frac{x dx}{(1+x^2)^{3/2}} < \infty, \quad (\text{И.35})$$

не зависящей от ε при $\varepsilon \rightarrow 0_+$. Таким образом, в этом случае соображения размерности приводят к установлению ложности (И.33).

Физически существование расходимости для $\chi \approx \pi$ может быть понято только на основе геометрических требований для осуществления вторичного столкновения (1, 2) в процессе, описанном (И.1) и проиллюстрированном на фиг. И.1. Действительно, проведем рассмотрение на основе движения частицы 1. После начального столкновения (1, 3) частица 3 отлетает со скоростью $\mathbf{v}_{13}$, через время τ_1 она сталкивается с частицей 2, и 2 приобретает скорость $\mathbf{v}_{21}$. Очевидно, что частица 2 столкнется с 1 (по истечении времени τ_2) только при выполнении условия

$$\mathbf{v}_{31}\tau \approx -\mathbf{v}_{12}\tau_2. \quad (\text{И.36})$$

Но это эквивалентно тому, что $\chi \approx \pi$, когда τ_1 (и τ_2) становится большим.

Трудно придерживаться этих геометрических требований, когда работаешь в фурье-пространстве, и получить корректную оценку различных членов, что является необходимым при тщательном проведении подробных вычислений.

¹⁾ Уравнение (И.35) также доказывает утверждение, сделанное после (И.12).

К. ПОВЕДЕНИЕ $\mathcal{G}_{s,q}(t)$ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ

Если записать разложение $\mathcal{G}_{s,q}$ при малых временах в виде

$$\mathcal{G}_{s,q}(t) = 1 - a_2 \frac{t^2}{2!} + a_4 \frac{t^4}{4!} - a_6 \frac{t^6}{6!} + \dots, \quad (\text{К.1})$$

то коэффициенты $a_2, a_4, a_6, \dots$ можно вычислить, используя производные выражения (XII.83) при $t = 0$. Следуя методу, используемому при вычислении корреляционной функции скоростей [см. (XII.55) и (XII.59)], найдем

$$\begin{aligned} a_2 &= \omega_0^2, \\ a_4 &= (3\omega_0^2 + \langle \omega^2 \rangle_\Gamma) \omega_0^2, \\ a_6 &= (\langle \omega^4 \rangle_\Gamma + 15\omega_0^2 \langle \omega^2 \rangle_\Gamma + 15\omega_0^4) \omega_0^2, \end{aligned} \quad (\text{К.2})$$

где ω_0^2 , $\langle \omega^2 \rangle_\Gamma$ и $\langle \omega^4 \rangle_\Gamma$ даются формулами (XII.111), (XII.54) и (XII.59) соответственно.

Из (XII.99) и (XII.103) легко получить, что

$$\begin{aligned} \Gamma(q; 0) &= \frac{a_2}{\omega_0^2}, \\ \partial_t^2 \Gamma(q; t) \big|_{t=0} &= \frac{-a_4 + a_2^2}{\omega_0^2}, \\ \partial_t^4 \Gamma(q; t) \big|_{t=0} &= \frac{a_6 - 2a_2 a_4 + a_2^3}{\omega_0^2}. \end{aligned} \quad (\text{К.3})$$

Теперь из (XII.102) получим

$$\begin{aligned} v(q; 0) &= -\partial_t^2 \Gamma(q; t) \big|_{t=0} = \frac{a_4 - a_2^2}{\omega_0^2}, \\ \partial_t^2 v(q; t) \big|_{t=0} &= -\partial_t^4 \Gamma(q; t) \big|_{t=0} + (\partial_t^2 \Gamma(q; t) \big|_{t=0})^2 = \\ &= -\frac{a_6 - a_4^2/\omega_0^2 + (2a_2 a_4 - a_2^3)(1 - a_2/\omega_0^2)}{\omega_0^2}. \end{aligned} \quad (\text{К.4})$$

Из соотношений (К.2) и (К.4) с помощью прямых алгебраических вычислений придем к (XII.110).

Л. ВЫЧИСЛЕНИЕ μ_k^α

В пределе малых k сохраняющейся собственной функцией оператора Больцмана — Лоренца является максвелловское распределение

$$\phi_{s,1}^k(\mathbf{v}_1) = \phi_1^{\text{равн}}(v_1) \quad (\text{Л.1})$$

[см. (V.173) и (V.174)], а сохраняющаяся собственная функция линеаризованного оператора Больцмана имеет вид [см. (V.78)]

$$\phi_\alpha^k(\mathbf{v}_2) = \sum_{\alpha'} c_{\alpha\alpha'} \phi_{\alpha'}^0(\mathbf{v}_2), \quad (\text{Л.2})$$

где функции $\phi_{\alpha'}^0$ даются выражениями (V.13).

Используя (X.69), (X.104) и (X.106), имеем

$$\begin{aligned} & \int (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) \phi_\alpha^0(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_2 \equiv \\ & \equiv a^2 \int d\mathbf{v}_2 \int (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{12}) \Theta(\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_{12}) [\varphi_1^{\text{равн}}(v'_1) \phi_\alpha^0(\mathbf{v}'_2) - \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) \phi_\alpha^0(\mathbf{v}_2)] d^2\mathbf{e} = \\ & = C^{(1)} \phi_\alpha^0(\mathbf{v}_1) - C_s^{(1)} \phi_\alpha^0(\mathbf{v}_1) = -C_s^{(1)} \phi_\alpha^0(\mathbf{v}_1), \end{aligned} \quad (\text{Л.3})$$

так как $\phi_\alpha^0(\mathbf{v}_1)$ — собственная функция оператора $C^{(1)}$, принадлежащая нулевому собственному значению.

Используя эти результаты, в предельном случае малых k из (XII.193) получим

$$\begin{aligned} \mu_k^\alpha &= \int v_{1,x} \frac{1}{nC_s^{(1)}} d\mathbf{v}_1 \int (0 | t^{(12)} | 0) \varphi_1^{\text{равн}}(v_1) \phi_\alpha^{-k}(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_2 = \\ &= - \int v_{1,x} \frac{1}{nC_s^{(1)}} C_s^{(1)} \phi_\alpha^{-k}(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 = -n^{-1} \int v_{1,x} \phi_\alpha^{-k}(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1. \end{aligned} \quad (\text{Л.4})$$

Чтобы вычислить интегралы в соотношении (Л.4), вспомним, что собственные функции

$$\phi_\alpha^k(\mathbf{v}_1) = \lim_{k \rightarrow 0} \phi_\alpha^k(\mathbf{v}_1) \quad (\text{Л.5})$$

были выписаны в основном тексте лишь для случая, когда вектор $\mathbf{k}$ направлен вдоль оси x . Чтобы получить выражения, соответствующие произвольной ориентации $\mathbf{k}$, в выражении (V.84) нужно произвести следующие замены [см. также (XI.119)]:

$$\begin{aligned} v_{1,x} &\Rightarrow \frac{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{k}}{k}, \\ v_{1,y} &\Rightarrow \frac{-v_{1,x} k_x k_y + v_{1,y} (k_x^2 + k_z^2) - v_{1,z} k_y k_z}{k \sqrt{k_x^2 + k_y^2}}, \\ v_{1,z} &\Rightarrow \frac{v_{1,z} k_x - v_{1,x} k_z}{\sqrt{k_x^2 + k_z^2}}, \end{aligned} \quad (\text{Л.6})$$

которые дают разложение вектора $\mathbf{v}_1$ на три взаимно ортогональные составляющие, одна из которых направлена вдоль $\mathbf{k}$, а две другие перпендикулярны $\mathbf{k}$ и друг другу. Интегрирование выполняется элементарно, и мы прежде всего находим, что

$$|\mu_k^1|^2 = |\mu_k^2|^2 = \frac{1}{2n^2} \left(\frac{k_B T}{m} \right) k_x^2. \quad (\text{Л.7})$$

Однако эти коэффициенты не представляют интереса, так как они соответствуют звуковым модам, вклад которых в $\Gamma(t)$ при больших временах экспоненциально мал. Аналогично предыдущему получим равенство

$$|\mu_k^5|^2 = 0, \quad (\text{Л.8})$$

которое показывает, что вклад тепловой моды в $\Gamma(t)$ равен нулю. Наконец, комбинируя последние результаты

$$|\mu_k^3|^2 = \frac{k_B T}{n^2 m} \frac{k_x^2 k_y^2}{k_x^2 + k_z^2}, \quad |\mu_k^4|^2 = \frac{k_B T}{n^2 m} \frac{k_z^2}{k_x^2 + k_z^2}. \quad (\text{Л.9})$$

приходим к соотношению (XII.194).

Литература

1. Ailawadi N., Rahman A., Zwanzig R., Phys. Rev., **A4**, 1616 (1971).
2. Alder B., Gass D., Wainwright T., J. Chem. Phys., **53**, 3813 (1970).
3. Alder B., Wainwright T., Phys. Rev., **A1**, 18 (1970).
4. Balescu R., Statistical Mechanics of Charged Particles, Wiley, New York, 1964. [Имеется перевод: Балеску Р. Статистическая механика заряженных частиц. — М.: Мир, 1967.]
5. Balescu R., Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1975. [Имеется перевод: Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика, т. 1 и 2. — М.: Мир, 1978.]
6. Bell H., Moeller-Wenghoffer H., Kollmar A., Strockmeyer R., Springer T., Stiller H., Phys. Rev., **A11**, 316 (1975).
7. Becker R., Theory of Heat, Springer-Verlag, Berlin, 1967. [Имеется перевод: Беккер Р. Теория теплоты. — М.: Энергия, 1974.]
8. Blanc-Lapierre A., Fortet R., Théorie des Fonctions Aléatoires, Dunod, Paris, 1957.
9. Boltzmann L., Lectures on Gas Theory, translated by Brush S., University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1964. [Имеется перевод: Больцман Л. Лекции по теории газов. — М.: ГИТТЛ, 1956.]
10. Brush S., Kinetic Theory, Pergamon Press, Oxford, Vol. 1, 1965; Vol. 2, 1966; Vol. 3, 1972.
11. Cercignani C., Mathematical Problems in Kinetic Theory, Macmillan Ltd., London, 1969. [Имеется перевод: Черчиньяни К. Математические методы в кинетической теории газов. — М.: Мир, 1973.]
12. Chapman S., Cowling T., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press, Cambridge, 1939. [Имеется перевод: Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. — М.: ИЛ, 1960.]
13. Chen S., Lefevre Y., Yip S., Phys. Rev., **A8**, 3163 (1973).
14. Clavin P., C. R. Acad. Sci. Paris, **274**, 1085 (1972).
15. Cohen E., в кн.: Fundamental Problems in Statistical Mechanics, E. Cohen, ed., North Holland, Amsterdam, 1966.
16. Cohen E., в кн.: Boulder Lectures in Theoretical Physics, W. Brittin, ed., University of Colorado Press, Boulder, Vol. 8A, 1966.
17. Copley J., Lovesey S., Rep. Progr. Phys., **38**, 461 (1975).
18. De Groot S., Mazur P., Non-Equilibrium Thermodynamics, North Holland, Amsterdam, 1962. [Имеется перевод: Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.]
19. Dennerly P., Krzywicki A., Mathematics for Physicists, Harper and Row, New York, 1967.
20. Doetsch G., Handbuch der Laplace Transformation, Vol. 1, Birkhauser, Basel, 1950. [Имеется перевод: Дёч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. — М.: ГИФМЛ, 1958.]
21. Dorfman J., Cohen E., Phys. Rev. Lett., **16**, 124 (1965).
22. Dorfman J., Cohen E., Phys. Rev., **A6**, 776 (1972).
23. Egelstaff P., Thermal Neutron Scattering, Academic Press, New York, 1965.
24. Egelstaff P., An Introduction to the Liquid State, Academic Press, London, 1967.
25. Ernst M., Dorfman J., Hoegy W., van Leeuwen J., Physica, **45**, 127 (1969).
26. Фаддеева В. Н., Терентьев Н. М. Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента. — М.: Гостехиздат, 1954.
27. Farquhar I., Ergodic Theory in Statistical Mechanics, Wiley-Interscience, New York, 1964.
28. Feller W., Introduction to Probability Theory and Its Applications, Wiley, New York, Vol. 1, 1950; Vol. 2, 1966. [Имеется перевод: Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. — М.: Мир, т. 1, 1964; т. 2, 1967.]

29. *Fleury P., Boon J. P.*, Phys. Rev., **186**, 244 (1969).
30. *Forster D.*, Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions, Benjamin, New York, 1962.
31. *Frauenfelder H.*, The Mossbauer Effect, Benjamin, New York, 1962.
32. *Frisch H.*, Phys. Rev., **104**, 1 (1954).
33. *Frisch H., Lebowitz J.*, The Theory of Classical Fluids: Equilibrium Theory, Benjamin, New York, 1965.
34. *Glansdorff P., Prigogine I.*, Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations, Wiley-Interscience, New York, 1971. [Имеется перевод: Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.]
35. *Гохберг И. Ц., Крейн М. Г.*, Введение в теорию линейных несамосопряженных операторов в гильбертовом пространстве. — М.: Наука, 1965.
36. *Goldberger M., Watson K.*, Collision Theory, Wiley, New York, 1964. [Имеется перевод: Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. — М.: Мир, 1967.]
37. *Goldstein H.*, Classical Mechanics, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1950. [Имеется перевод: Голдстейн Г. Классическая механика. — М.: Гостехиздат, 1957.]
38. *Grad H.*, в кн.: Handbuch der Physik, S. Flügge, ed., Springer-Verlag, Berlin, Vol. 12, 1958. [Имеется перевод: Грэд Г., в кн.: Термодинамика газов. — М.: Машиностроение, 1970.]
39. *Grad H.*, в кн.: Rarefied Gas Dynamics, J. Laurmann, ed., Academic Press, New York, Vol. 1, 1963. [Имеется перевод: Грэд Г., в кн.: Некоторые вопросы кинетической теории газов. — М.: Мир, 1965.]
40. *Градиштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Наука, 1971.
41. *Haines L., Dorfman J., Ernst M.*, Phys. Rev., **144**, 207 (1966).
42. *Halperin B.*, в кн.: Proceedings of the UIPAP International Conference on Statistical Physics, L. Pal and P. Szepfalusy, eds., North Holland, Amsterdam, 1976.
43. *Hanley H., MacCarthy R., Cohen E.*, Physica, **60**, 322 (1972).
44. *Harris S.*, An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation, Holt, Rinehard and Winston, New York, 1971.
45. *Hauge E.*, в кн.: Transport Processes, G. Kirczenow and J. Marro, eds., Springer-Verlag, Berlin, 1975.
46. *Hille E.*, Trans. Am. Math. Soc., **47**, 80 (1940).
47. *Hirschfelder J., Curtiss C., Bird R.*, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954. [Имеется перевод: Гиршфельдер Дж., Кертисс К., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961.]
48. *Kac M.*, в кн.: Probability Theory and Related Topics in Physical Science, Wiley-Interscience, New York, 1959. [Имеется перевод: Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. — М.: Мир, 1965.]
49. *Kac M.*, Acta Phys. Austr., Suppl. X, 379 (1973).
50. *Kadanoff L., Martin P. C.*, Ann. Phys., **24**, 419 (1963).
51. *Kawasaki K.*, Ann. Phys., **61**, 1 (1970).
52. *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики. — М. — Л.: Гостехиздат, 1943.
53. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
54. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. — М.: Гостехиздат, 1953.
55. *Lebowitz J.*, в кн.: Statistical Mechanics, New Concepts, New Problems, New Applications, S. Rice, K. Freed, and J. Light, eds., The University of Chicago Press, Chicago, 1972.
56. *Lebowitz J.*, Physica, **73**, 48 (1974).
57. *Levesque D., Ashurst W.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 277 (1974).
58. *Luttinger J.*, Phys. Rev., **135**, 1505 (1964).
59. *MacTague J., Birbaum G.*, Phys. Rev. Lett., **21**, 226 (1968).

60. *Martin P. C.*, в кн.: *Many-Body Physics*, C. de Witt and R. Balian, eds., Gordon and Breach, New York, 1968.
61. *Massignon D.*, *Mécanique Statistique des Fluides*, Dunod, Paris, 1959.
62. *Messiah A.*, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris, 1963. [Имеется перевод: *Мессиа А.* Квантовая механика, т. 1. — М.: Наука, 1978.]
63. *Morse P.*, *Feshbach H.*, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1953. [Имеется перевод: *Морс Ф. М.*, *Фешбах Г.* Методы теоретической физики. — М.: ИЛ, т. 1, 1958; т. 2, 1960.]
64. *Orban J.*, *Bellemans A.*, *Phys. Lett.*, **24A**, 620 (1967).
65. *Pao Y.*, *Commun. Pure Appl. Math.*, **27**, 407 (1974).
66. *Papoulis A.*, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1965.
67. *Penrose O.*, *Foundations of Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
68. *Pomeau J.*, *Gervois A.*, *Phys. Rev.*, **A9**, 2196 (1974).
69. *Pomeau Y.*, *Resibois P.*, *Phys. Rep.*, **19c**, 64 (1975).
70. *Prigogine I.*, *George C.*, *Henin F.*, *Rosenfeld L.*, *Chemica Scripta*, **4**, 5 (1973).
71. *Prigogine I.*, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1963. [Имеется перевод: *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1964.]
72. *Resibois P.*, в кн.: *Physics of Many-Particles Systems*, E. Meeron, ed., Gordon and Breach, New York, 1967.
73. *Resibois P.*, *Electrolyte Theory*, Harper and Row, New York, 1968.
74. *Sandri G.*, *Sullivan R.*, *Norem P.*, *Phys. Rev. Lett.*, **13**, 743 (1964).
75. *Sengers J.*, *Acta Phys. Austr.*, Suppl. X, 177 (1973).
76. *Sköld K.*, *Rowe J.*, *Ostrovski G.*, *Randolph P.*, *Phys. Rev.*, **A6**, 1107 (1972).
77. *Sommerfeld A.*, *Lectures on Theoretical Physics*, Academic Press, New York, vol. V, 1964. [Имеется перевод: *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. — М.: ИЛ, 1955.]
78. *Stanley H.*, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971. [Имеется перевод: *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. — М.: Мир, 1973.]
79. *Ter Haar D.*, *Statistical Mechanics*, Constable, London, 1954.
80. *Torrey H. C.*, *Phys. Rev.*, **104**, 563 (1956).
81. *Uhlenbeck G.*, *Ford G.*, *Lectures in Statistical Physics*, American Mathematical Society, Providence, R. I., 1963. [Имеется перевод: *Дж. Уленбек, Дж. Форд.* Лекции по статистической механике. — М.: Мир, 1965.]
82. *Van Kampen N.*, в кн.: *Proceedings of the International School «E. Fermi»*, Course 42, R. Glauber, ed., Academic Press, New York, 1969.
83. *Van Kampen N.*, *Phys. Norv.*, **5**, 229 (1971).
84. *Van Kampen N.*, в кн.: *Irreversibility and the Many-Body Problem*, J. Biele and J. Rae, eds., Plenum Press, New York, 1972.
85. *Van Leeuwen J.*, *Weyland A.*, *Physica*, **36**, 457 (1967); **39**, 35 (1968).
86. *Verlet L.*, *Levesque D.*, *Phys. Rev.*, **A2**, 2514 (1970).
87. *Waldmann L.*, в кн.: *Handbuch der Physik*, S. Flügge, ed., Springer-Verlag, Berlin, Vol. 12, 1958. [Имеется перевод: *Вальдман Л.*, в кн.: *Термодинамика газов.* — М.: Машиностроение, 1970.]
88. *Wax N.*, *Noise and Stochastic Processes*, Dover, New York, 1954.
89. *Wood W.*, в кн.: *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, E. Cohen, ed., North Holland, Amsterdam, Vol. III, 1975.
90. *Zwanzig K.*, в кн.: *Boulder Lectures in Theoretical Physics*, W. Brittin, ed., Wiley-Interscience, New York, Vol. III, 1960.
91. *Zwanzig R.*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 67 (1965).
- 92*. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. — М.: Наука, 1975.
- 93*. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория необратимых процессов в плазме. — М.: изд-во МГУ, 1962.

Именной указатель

Балеску (Balescu) 195, 230, 231, 238
Беллеманс (Bellemans) 230
Блан-Лапьер (Blanc-Lapierre) 29
Больцман (Boltzmann) 9, 14
Браш (Brush) 230, 273
Броун (Brown) 34

Вайнрайт (Wainwright) 369
Вальдман (Waldmann) 135
Ван-Кампен (Van Kampen) 43, 329
Ван Левен (Van Leeuwen) 289
Ватсон (Watson) 323
Вейланд (Weyland) 289

Гиббс (Gibbs) 14
Гиршфельдер (Hirschfelder) 160
Гленсдорф (Glansdorf) 109, 113
Гольдбергер (Goldberger) 323
Гольдштейн (Goldstein) 187, 195
Гохберг И. Ц. 55
Градштейн И. С. 409
Грэд (Grad) 164

Де Гроот (De Groot) 109, 113
Деннери (Dennergy) 55, 134, 242, 385
Дорфман (Dorfman) 377

Жервуа (Gervois) 273, 405

Зоммерфельд (Sommerfeld) 105

Каулинг (Cowling) 118, 155
Кац (Kac) 231, 232
Клаузиус (Clausius) 9
Клевин (Clavin) 232
Коэн (Cohen) 185, 208, 266, 377
Крейн М. Г. 55
Крониг (Kronig) 9
Крживицки (Krzywicki) 55, 134, 242, 380

Ландау Л. Д. 53, 113, 116, 140, 185, 195, 198, 323
Латтинжер (Luttinger) 315
Лебовитц (Lebowitz) 203, 218
Лифшиц Е. М. 53, 113, 116, 140, 185, 195, 198, 323

Мазур (Mazur) 109, 113
Маккарти (Maccarthy) 185

Максвелл (Maxwell) 9, 14
Массиньон (Massignon) 24
Мессиа (Messiah) 59
Морс (Morse) 55

Олдер (Alder) 349, 369
Орбан (Orban) 230

Папулис (Papoulis) 64, 66
Пенроуз (Penrose) 13
Помо (Pomeau) 273, 405
Пригожин (Prigogine) 12, 109, 110

Резибуа (Rèsibois) 195, 207, 221, 233, 235, 403
Рыжик И. М. 409

Сандри (Sandri) 266
Сенджерс (Sengers) 267, 270, 273

Терентьев Н. М. 170
Тер Хаар (ter Haar) 99, 230

Уленбек (Uhlenbeck) 110, 118
Уэкс (Wax) 44

Фаддеева В. Н. 170
Фаркуар (Farquhar) 192, 195
Феллер (Feller) 17, 29
Фешбах (Feschbach) 55
Форд (Ford) 110, 118
Форстер (Forster) 316
Форте (Fortet) 29
Фриш (Frisch) 203, 218

Хайнс (Haines) 46
Харрис (Harris) 105, 110, 118
Хауге (Hauge) 289
Хенли (Hanley) 185
Хилле (Hille) 387
Хинчин А. Я. 192, 195

Цванциг (Zwanzig) 221

Чепмен (Chapman) 118, 155
Черчиньяни (Cercignani) 118, 164

Эгельстаф (Egelstaff) 203
Эрнст (Ernst) 257

Предметный указатель

Ансамбль 186, 293
Апсид линия 95, 97, 101

Барнета уравнение 128, 381
ББГКИ-иерархия 206
БГК модель для коэффициента самодиффузии 169, 356
— — — коэффициентов переноса 166
— — — уравнения *Больцмана* 164
— — — *Больцмана—Лоренца* 167
Больцмана оператор столкновений 131, 146
— гидродинамические моды 143, 412
— уравнение линеаризованное 101, 131, 244
— — нелинейное 101, 102
— — — микроскопический вывод 244
— — — нормальные решения 118
— — — положительность функции f_1 102
— — — *H*-теорема 107
Больцмана—Лоренца уравнение 160
— — оператор столкновений 162, 337
Больших чисел закон 22, 66
Броуновское движение, случайное блуждание 34
— — классическая теория 9, 42, 79
— — микроскопическая теория 248
— — осциллятора 294

Ван дер Ваальса модель, уравнение состояния 184, 383
Ван Хова корреляционная функция 326, 354, 360
— — — в обобщенной гидродинамике 356, 362
— — — гауссово приближение 354, 355
— — — полная 326, 362
— — — функция памяти 357, 358
Вероятности закон 17, 22
— классическая интерпретация 19
— плотность 27, 31
— — точечная 29
— — условная 25, 31
— распределение 23
— частотная интерпретация 20, 21, 39
Винера—Хинчина теорема 66, 67
Вириала теорема 49, 106
Вириальное разложение 205
Восприимчивость броуновского осциллятора 292, 297
— обобщенная 297, 305
Вязкость объемная 115
— — в теории Энскога 184
— — *Грина—Кубо* формула 319
— — для разреженных газов 148
— сдвиговая 115, 149, 154, 155, 379
— — в теории Энскога 181
— — *Грина—Кубо* формула 317
— — для разреженных газов 130, 149, 154

Гамильтона уравнения 187
Гамильтониан 186
— взаимодействия с внешним полем 302, 307
Гауссов процесс марковский 63
— — нестационарный 76
— — стационарный 63, 69
Гауссово приближение 354, 355
Гельмгольца свободная энергия 199

Гиббса постулат 196
Гидродинамика 113
— корреляционные функции 312
— линеаризованная 117, 137
— обобщенная 356, 360, 366
Гидродинамические моды в теории Энскога 393
— — — макроскопической теории 137
— — — микроскопической теории 143
Гидродинамический предел 57, 364, 388
— — *Ван Хова* функция 354, 364
Гильберта принцип 119, 123, 124
Главное значение 242
Граничные условия в компьютерном эксперименте 349
— — — фазовом пространстве 219
Грина—Кубо формула 305, 313, 347, 369, 371

Давление 114
— в идеальной среде 114
— — идеальном газе 49, 111, 112
— для твердых шаров 178, 205
— равновесное 49, 204
Движения уравнение для сплошных сред 212
— — — частиц 15, 188, 189
Двухчастичных столкновений теория 89
Де Жена сужение 367
Дирака дельта-функция 29, 39, 72, 242
Диффузии коэффициент в теории броуновского движения 58, 60
— — — случайного блуждания 40
— — *Грина—Кубо* формула 291, 293
— — *Эйнштейна* соотношение 60, 293
Диффузия тепла 140, 142
— поперечной скорости 140
— частиц 40
Дуба теорема 74, 300

Заряда плотность 309

Идеальная среда 113
Импульса плотность 209, 316
— поток 211
Интегралы движения 195

Кинетическая модель 163
Кинетическое уравнение 43, 222
— — корреляционные функции 333
— — обобщенное 217, 225
— — — для самодиффузии 270, 333, 335, 339
— — — — твердых шаров 262
— — — марковское приближение 234
Кнудсена число 123
Ковариаций матрица 24
Конвекция 112
Корреляционная функция 64, 77, 306, 312
— — *Ван Хова* 360
— — нормированная 64
— — парная 201
— — равновесная 202, 343, 361
— — спектральная плотность 66
Корреляция 25, 99, 229
— последовательных столкновений 268
Крамерса—Кронига соотношение 299, 311, 346, 359
Критических явлений динамика 384
Кулоновские силы 238, 310

- Лазер 322
Ландау—Плачека метод 362
 — — формула 364, 371
Ландау уравнение 237, 243, 246
Ланжевена сила 43, 47, 79, 81, 294
 — — моменты 81
 — — уравнение 43, 79
 — — для внешнего поля 51
 — — — осциллятора 294
Лежандра полиномы 134
Леннарда-Джонса потенциал 159, 349, 352, 353
Лиувилля уравнение 190, 206, 217, 219, 293
 — — для броуновского движения 249
 — — — твердых шаров 255
 — — формальное решение 193, 219
Лоренца модель 274, 289
- Максвелловские молекулы 94
 Марковский процесс 31
 — — и броуновское движение 50, 80
 Массовая плотность 363
 Массовый поток 209
 Моды взаимодействующие 380, 383
 Молекулярный хаос 98
 — — обобщенный 231, 335
 Моменты, правило сумм 342
 Мощность рассеиваемая 297, 311
- Навье—Стокса* уравнение 115
 — — — взаимодействие с внешней силой 313
 — — — линеаризованное 137, 313
 Независимость 26, 47, 48, 80
 Нейтронов рассеяние 321, 327, 360, 365
 — — тепловых 322
 Немарковский эффект 227, 228
 Неразрывности уравнение 115, 210
 — — для зарядов 309
Ньютона закон для тензора давлений 115
 — уравнение 14
- Обратимости парадокс 230
 Обратимость времени 230
 — скорости 96
Онзагера соотношения 310
 Отклика функция 303
 — — для броуновского осциллятора 292
 — — запаздывающая 292
 Отклонение среднеквадратичное 23
 Отражения пространственные 310
- Памяти функция 342, 353
 — — для функции *Ван Хофа* 357, 358
 Переноса коэффициенты в вандерваальсовом газе 383
 — — — двумерном случае 273, 277, 382
 — — и вариационный принцип в разреженных газах 150, 151, 271
 — — разложение по степеням плотности 271
 — — эффект пространственных корреляций 272
 Перехода вероятность 101
 — — в единицу времени 33
 — — — теории рассеяния 323
 — — и *Больцмана* уравнение 101
 — — — марковский процесс 32
 Плотность спектральная 66, 71, 301
 Прицельный параметр 91, 101, 258
 Проекционный оператор 220, 338, 360
 Пространство событий 17
 Псевдопотенциал 324
Пуанкаре возврат 218
Пуассона скобки 190, 193
- Равновесие абсолютное 110, 194
 — локальное 107, 114, 123, 363, 372
 Разложение по бинарным столкновениям 264, 266, 283
 Разрешимости условия в методе *Гильберта* 121
 — — — — *Чепмена—Энскога* 127
 Распределение равновесное 110, 194
 — вероятности 23, 24, 28
 — локально равновесное 107
 Рассеяния длина 324
 — функция когерентности 364
 — — некогерентности 359
 — — промежуточная 354
 — угол 92
 — эффективное сечение 92, 94, 95, 99
 — — — для нейтронов 327
 — — — — света 328
 — — — когерентное 326
 — — — некогерентное 327
 — — — полное 94
 Релаксации время в пределе слабого взаимодействия 243, 244
 — — — разреженных газах 122
 — — — теории броуновского движения 249
 — функция 305
 Рентгеновское излучение 322
- Сакура—Тетроде* формула 108
 Самодиффузия 160
 — в плотных средах 339
 — — разреженных газах 162, 271, 272
 — — теории *Энскога* 185
 — для твердых дисков 273, 274
 — — — шаров 274, 338
 — и модель БГК 167
 — — разложение по степеням плотности 273, 337
 — обобщенная 381
 Света рассеяние 328
 — — *Релея—Бриллюэна* 328, 329
 Свободный объем 172
 Слабо взаимодействующий газ 237, 398
 Случайная переменная 22, 24, 25
 Случайного блуждания теория 34
 — — — вероятности плотности 39
 — — — континуальный предел 38
 Собственный поток 371
 Событие 17, 18, 19, 20
Сонина полиномы 136
 Составной эксперимент 21
 Состояний интеграл 199
 Сохраняющиеся величины 210
 Среднее значение 23, 25, 28
 — — в равновесной системе 196, 204
 — — по ансамблю 293
 Статистической механики постулаты 16, 188, 195
 Стационарность 64, 65
 Столкновений бинарных оператор для твердых дисков 268, 279
 — — — — шаров 269, 395, 404
 — инвариант 104, 121
 — интеграл 97, 156, 391, 397
 — оператор кольцевой 281, 377, 378
 — — немарковский 376, 398
 — — — линейный 335
 — — разложение по степеням плотности 264
 — — *Чо—Уленбека* 270, 271, 274, 337
 — — — — в двумерном случае 405
 — продолжительность 227
 — супероператор *Чо—Уленбека* 276, 283, 288
 — цилиндр 258, 259

Столкновения прямые и обратные 96, 97, 248

— четырех пар 270, 27

Стохастический процесс 29

— — стационарный 64, 65

— — точечная плотность вероятности 28, 29

Стохастическое дифференциальное уравнение 43

Структурный фактор 361

Сходимости фактор 241

Твердые шары, бинарных столкновений оператор 262, 269, 395, 404

— — Больцмана уравнение 264, 280

— — Больцмана—Лоренца оператор 280

— — давлений тензор 178, 204

— — закон соударений 258

— — Лиувилля уравнение 262

— — обобщенное кинетическое уравнение 262

— — переноса коэффициенты в разреженных газах 156

— — скоростей корреляционная функция 349

— — столкновений сечение 94, 95

Температура 198

— локальная в неравновесной среде 114

— — — разреженных газов 106

Тензор давлений 111, 212

— потока импульса 211

Тепла диффузия 140

— количество 198

Тепловой поток 112, 214, 219

— — в идеальной среде 113

— — — разреженных газов 112

— — — Энскога теории 177

Теплопроводность 114

— в разреженных газах 130, 150, 156

— — Энскога теории 183

— Грина—Кубо формула 319

Термодинамический предел 200, 218, 222, 329

Трения коэффициент 42, 53, 294

— — Грина—Кубо формула 254

Уравнения сохранения 112, 208, 318

— — и теория Энскога 175

— — — уравнения Больцмана 110

Фазовое пространство μ 88, 200

— — Г 187, 195

Флуктуационная теорема 361

Флуктуационно-диссипационная теорема 300, 311

Фоккера—Планка уравнение 43, 253

— — — во внешнем поле 388

— — — микроскопический вывод 248

— — — собственные функции и собственные значения 385, 388

— — — фундаментальное решение 61, 62

Функция распределения Максвелла—

Больцмана 48, 54, 110, 202

— — двухчастичная 201

— — каноническая 192

— — локально-равновесная 363, 372

— — — — Максвелла—Больцмана 107

— — одночастичная 50, 86, 200

— — парная 201

— — по скоростям 201

— — пространственная 201

— — редуцированная 200, 206, 217

— — N-частичная 217

Фурье закон 114

Характеристическая функция 73, 77

Цепных дробей метод 360

Частиц плотность 87, 209

Чепмена—Колмогорова уравнение 32, 33, 35

Чепмена—Энскога метод 124, 126, 128, 150

Эйлера уравнение 114

Эйнштейна соотношение 60, 293

— формула 40

Электропроводность 51, 390

— Грина—Кубо формула 305

Энергии поток 214

— уравнение 115, 213

Энергия внутренняя 197,

— локальная 106, 209

— свободная Гельмгольца 199

Энскога уравнение линеаризованное 179

— — — корреляционная функция 340

— — — микроскопическое обоснование 340

— — — собственные значения и собственные функции 393

— — нелинейное 174

Энтропии перенос 142

Энтропия в состоянии локального равновесия 114, 142

— неравновесная разреженного газа 108

— термодинамическая 108, 199

Эргодичность 65, 192, 306, 348

Оглавление

Предисловие редакторов перевода	5
Литература	7
Предисловие	9

А. СТОХАСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

I. Введение в теорию стохастических процессов	13
1. Статистическая механика и теория вероятностей	13
2. Элементы теории вероятностей	17
2.1 Аксиомы теории вероятностей	17
2.2. Закон вероятности и эксперимент	18
3. Случайные переменные	22
3.1. Определения	22
3.2. Среднее значение и вариация	23
3.3. Многомерные случайные переменные	24
3.4. Независимые случайные величины	25
3.5. Континуальный предел	26
4. Стохастические процессы	29
5. Марковские процессы	30
6. Случайное блуждание	34
II. Классическая теория броуновского движения	42
1. Уравнение Ланжевена	42
2. Уравнение Фоккера—Планка	44
3. Применение уравнения Фоккера—Планка. Приближенные методы	50
3.1. Электропроводность	51
3.2. Диффузия	53
III. Гауссовы случайные процессы	61
1. Фундаментальное решение однородного уравнения Фоккера—Планка	61
2. Стационарный случайный процесс	64
2.1. Определение стационарности	64
2.2. Эргодичность	65
2.3. Спектральная плотность и теорема Винера—Хинчина	66
3. Гауссов стационарный процесс	69
3.1. Определение	69
3.2. Точечные распределения	72
3.3. Гауссов марковский процесс. Теорема Дуба	74
4. Дополнительные замечания	76
4.1. Нестационарные гауссовы процессы	76
4.2. Еще раз об уравнении Ланжевена	79

Б. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

IV. Нелинейное уравнение Больцмана	84
1. Введение	84
2. Одночастичная функция распределения	86
3. Теория двухчастичных столкновений	89
3.1. Механическая задача	89
3.2. Эффективное сечение рассеяния	92

4. Интеграл столкновений	97
5. Общие свойства нелинейного уравнения Больцмана	102
5.1. Положительность функции f_1	102
5.2. Инварианты столкновений	103
5.3. Решение уравнения $J(f_1, f_1) = 0$ и H -теорема	105
6. Уравнения сохранения и гидродинамика	110
6.1. Микроскопические уравнения сохранения	110
6.2. Классическая гидродинамика	113
7. Нормальные решения нелинейного уравнения Больцмана	118
7.1. Принцип Гильберта и нормальные решения	119
7.2. Схема метода Чепмена—Энскога	124
V. Линеаризованное уравнение Больцмана	131
1. Линеаризованный оператор столкновений	131
2. Макроскопическое определение гидродинамических мод	137
3. Микроскопические выражения для гидродинамических мод и коэффициентов переноса	143
4. Вычисление коэффициентов переноса	150
4.1. Введение	150
4.2. Вариационный принцип	151
4.3. Практическое применение вариационного принципа	154
4.4. Коэффициенты переноса для специальных моделей	156
5. Дополнительные замечания	160
5.1. Уравнение Больцмана—Лоренца и самодиффузия	160
5.2. Кинетические модели	163
VI. Теория Энскога плотного газа из твердых шаров	171
1. Введение	171
2. Уравнение Энскога	172
3. Уравнения сохранения	175
4. Коэффициенты переноса	178
5. Дополнительные замечания	183
В. ОБОБЩЕННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ	
VII. Функции распределения в статистической механике	186
1. Ансамбли, N -частичная функция распределения и уравнение Лиувилля	186
2. Каноническое равновесное распределение (канонический ансамбль) и его связь с термодинамикой	194
3. Редуцированные функции распределения	200
3.1. Определения	200
3.2. Редуцированные функции распределения и средние значения	204
4. Иерархия ББГКИ. (Цепочка уравнений ББГКИ)	206
5. Уравнения сохранения	208
VIII. Обобщенные кинетические уравнения	216
1. Введение	216
2. Формальное кинетическое уравнение	218
3. Кинетическое уравнение и термодинамический предел	222
4. Обобщенное кинетическое уравнение	225
5. Обобщенный молекулярный хаос	231
6. Марковская аппроксимация	233
IX. Простые приложения общей теории	236
1. Введение	236
2. Уравнение Ландау	237

3. Уравнение Больцмана	244
4. Уравнение Фоккера—Планка	248
Х. Динамика твердых шаров и разложение по степеням плотности оператора столкновений	255
1. Введение	255
2. Псевдолиувиллевское уравнение для твердых шаров	256
3. Обобщенное кинетическое уравнение для твердых шаров и приложения	262
3.1. Формальные результаты и больцмановский предел	262
3.2. Разложение по бинарным столкновениям и оператор Чо—Уленбека	264
4. Физический источник неаналитичности в разложении по степеням плотности коэффициентов переноса	271
5. Введение в математический анализ расходимостей и их устранение	278
5.1. Дальнейший анализ оператора Чо—Уленбека $C_s^{(2)}$	281
5.2. Кольцевой оператор	286
5.3. Кольцевой оператор и коэффициенты переноса	286
 Г. ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ	
ХІ. Метод корреляционных функций	291
1. Броуновское движение	291
1.1. «Эйнштейновский» вывод формулы Грина—Кубо для коэффициента самодиффузии	291
1.2. Корреляционные функции и броуновское движение осциллятора, возбуждаемого внешней силой	294
2. Функции линейного отклика и их общие свойства	301
2.1. Линейный отклик на пространственно однородное внешнее поле	301
2.2. Линейная реакция на силы, зависящие от пространственных координат	307
2.3. Общие свойства функций отклика	310
3. Корреляционные функции и гидродинамика	312
4. Корреляционные функции и неупругое рассеяние нейтронов	321
5. Заключительные замечания	328
5.1. Корреляционные функции и другие пробные частицы	328
5.2. Корреляционные функции и термодинамический предел	329
5.3. Сводка результатов	332
ХІІ. Вычисление временных корреляционных функций	333
1. Связь между методом корреляционных функций и кинетической теорией	333
1.1. Введение	333
1.2. Корреляционные функции и обобщенные кинетические уравнения	333
1.3. Альтернативная кинетическая теория	338
2. Корреляционная функция скоростей для плотных сред	341
2.1. Правила сумм для моментов (при малых временах)	342
2.2. Правила сумм при нулевой частоте	344
2.3. Двухпараметрическая функция Лоренца	345
2.4. Двухпараметрическая функция Гаусса	346
3. Замечания о численных экспериментах	347
4. Корреляционная функция Ван Хова $\mathcal{U}_s$	354
4.1. Простые предельные свойства и гауссово приближение	354
4.2. Применение обобщенной гидродинамики	356

5. Корреляционная функция Ван Хова $\mathcal{S}$	360
5.1. Вычисление функции $\mathcal{S}(q; \omega)$ в гидродинамическом приближении: метод Ландау—Плачека	362
5.2. Негидродинамический режим: сужение по Де Жену	365
6. «Длинные хвосты» корреляционных функций	369
6.1. Феноменологическая теория	369
6.2. Кинетическое описание «длинных хвостов»	376
6.3. Дополнительные вопросы, ответы и предположения	379

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Собственные функции оператора Фоккера—Планка	385
А.1. Однородный оператор Фоккера—Планка	385
А.2. Неоднородный оператор Фоккера—Планка	386
А.3. Некоторые приложения	388
Б. Вычисление интеграла столкновений b_{11}	391
В. Формула Сазерленда	392
Г. Собственные функции уравнения Энскога	393
Д. Вычисление некоторых интегралов по угловым переменным для столкновений твердых шаров	395
Д.1. Вычисление $I^{(n)}$	395
Д.2. Вычисление $I^{(n)}$	396
Д.3. Вычисление K	396
Д.4. Некоторые специальные случаи	397
Е. Затухание немарковского ядра $C(v_1; \tau \varphi_1(t - \tau))$ и корреляционного члена $\mathcal{D}(v_1; t)$ в модели слабо взаимодействующего газа	398
Ж. Микроскопическое выражение для коэффициента трения $\zeta_{\mathfrak{J}}$	402
З. Эквивалентность двух форм оператора столкновений для твердых шаров	404
И. Расходимость оператора Чо—Уленбека в двумерном случае	405
К. Поведение $\mathcal{S}_{s,q}(t)$ при малых временах	411
Л. Вычисление μ_k^α	411
Литература	413
Именной указатель	416
Предметный указатель	417

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».

Резибуа П., Де Ленер М.

КЛАССИЧЕСКАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Научн. редактор В. И. Самсонова

Мл. научн. редакторы: Л. Н. Малейнова, В. И. Аксенова

Художник В. П. Логинов. Художественный редактор Л. Е. Безрученков

Технический редактор Е. Е. Потапенкова. Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 1921

Сдано в набор 29.08.79. Подписано к печати 18.08.80. Формат 60×90^{1/16}.

Бумага типографская № 2. Гарнитура латинская. Печать высокая.

Объем. 13,25 бум. л. Усл. печ. л. 26,50. Уч.-изд. л. 25,28. Изд. № 2/0329.

Тираж 5400 экз. Зак. 23. Цена 3 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», 129821, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

ОВ

01/16.

/0329.

2.

дского
ма пр
оговля



П. Резникова, М. Дежнев

КЛАССЫЧЕСКИЕ И
ТЕОРИЯ ЖИЗНИ
КНИЖКА
ОСНОВЫ
ТАКОЖЕ